BAND XIII NEUE FOLGE BAND VII LIEFERUNG 3 (SCHLUSSLIEFERUNG)

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden - Halle, **H. V. Arny** - New York, **Y. Asahina** - Tokio, **G. Barger** - Edinburgh, **A. Benedetti-Pichler** - New York, **R. Berg** - Königsberg, **G. Bertrand** - Paris, **W. Biltz** - Hannover, **J. C. Bock**-Milwaukee, **E. M. Chamot**-Ithaca, **O. Dafert**-Wien, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský** - Brünn, **R. Eder** - Zürich, **S. Edlbacher** - Basel, **R. Ehrenberg** - Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. Faber**-Wien, **B. Flaschenträger**-Zürich, **E. Freund**-Wien, **A. Friedrich**-Wien, **F. Fuhrmann** - Graz, **O. Fürth** - Wien, **W. Geilmann** - Hannover, **W. C. de Graaf** - Utrecht, **H. Gravestein** - Delft, **H. G. Greenish** - London, **R. Grengg** - Wien, **F. L. Hahn** - Frankfurt a. M., **M. Haitinger** - Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**- Prag, **J. Heyrovský**-Prag, **L. van Itallie** - Leiden, **H. Jansch** - Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **J. Kisser**-Wien, **G. Klein**-Heidelberg, **H. Kleinmann** - Berlin, **P. D. C. Kley** - Delft, **F. Knoop** - Tübingen, **L. Kofler** - Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **A. Martini** - Rosario, **A. Mayrhofer** - Wien, **L. B. Mendel** - New Haven, **A. Miolati** - Padova, **J. M. Nelson** - New York, **J. B. Niederl** - New York, **W. Nonnenbruch** - Prag, **F. Paneth** - Königsberg, **J. K. Parnas** - Lemberg, **V. Patzelt** - Wien, **W. Pauli** - Wien, **E. Philippi** - Innsbruck, **L. Pincussen** - Berlin, **D. Prianischnikow**-Moskau, **H. Přibram**-Prag, **K. Rast**-Leverkusen, **P. Rona**-Berlin, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff** - Breslau, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Starkenstein** - Prag, **Z. Stary** - Prag, **W. Stepp** - Breslau, **A. Stock**-Karlsruhe, **J. Stoklasa** - Prag, **K. Thomas**-Leipzig, **J. Tillmans** - Frankfurt a. M., **A. Tschermak-Seysenegg** - Prag, **A. Tschirch** - Bern, **C. Urbach** - Prag, **A. Viehoever** - Philadelphia, **C. Weygand** - Leipzig, **H. Winterstein**-Breslau, **O. Wintersteiner**-New York, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis

Originalabhandlungen: pag.

F. Emich: Einige Bemerkungen über die quantitative Ermittlung sehr kleiner Stoffmengen 283

R. Fonteyne et P. De Smet: Mikrodosage d'alcool éthylique et de glycérine au moyen d'un colorimètre à cellule photovoltaïque au sélénium (mit 4 Textfiguren) 289

F. Pavelka und H. Morth: Quantitative Mikro-Schnellanalyse von Reinaluminium. I. Mitteilung: Bestimmung des Eisens, Kupfers und Mangans (mit 1 Textfigur und 6 Tabellen) 305

J. Lindner: Gasometer mit gleichbleibendem Druck (mit 1 Textfigur) 313

L. Rosenthaler: Kleine mikrochemische Beiträge. IX. (Mit 1 Textfigur und 2 Tafeln) 317

Sammelreferat:

F. Cucuel: Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber (mit 5 Textfiguren) 321

Bücherschau: 365

Varia: 369

Mit 12 Abbildungen im Text, 2 Tafeln und zahlreichen Tabellen.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.

WIEN UND LEIPZIG

1933

Wir empfehlen beiliegenden Prospekt besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach Prof. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach Prof. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach Doz. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie

Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

Unsere Vertretung in U. S. A.:

MICROCHEMICAL SERVICE

30 Van Zandt Ave., Douglaston, New York

MICRODOSAGE D'ALCOOL ÉTHYLIQUE ET DE GLYCÉRINE AU MOYEN D'UN COLORIMÈTRE À CELLULE PHOTOVOLTAÏQUE AU SÉLÉNIUM.

Par

R. FONTEYNE et P. DE SMET.

Gent. Laboratorium voor algemeene en toxicologische scheikunde van de Universiteit.

(Eingelangt am 9. Juni 1933.)

Les diverses méthodes de dosage d'alcools se basent principalement sur la facilité avec laquelle ces corps sont oxydés.

Dans la méthode titrimétrique de M. NICLOUX[1], on emploie comme oxydant le mélange chromique. Si l'on ajoute à chaud du bichromate de potassium à une solution alcoolique diluée, en présence d'acide sulfurique, la réduction du bichromate se poursuit jusqu'à oxydation complète de l'alcool. A ce moment, un petit excès de bichromate donne, grâce à la puissance de sa coloration, un véritable virage du vert bleu au vert jaune, indiquant la fin de la réaction. Néammoins ce titrage est assez délicat. En effet il faut pour obtenir des résultats concordants, travailler rigoureusement dans les mêmes conditions. En plus comme l'aspect du virage diffère pour chaque concentration, on est obligé de faire usage de toute une série de solutions types, difficiles à conserver.

Une méthode colorimétrique, faisant usage de la même réaction pourrait mener à un dosage plus facile et plus précis. Le principe en est le suivant: à la solution diluée d'alcool on ajoute un excès de la solution, bichromate de potassium-acide sulfurique. Le mélange est chauffé au bain-marie jusqu'à réaction complète. En-

[1] C. r. de la Soc. de Biol. (10), **3**, 841. Bl. (3), **17**, 424 et 455. Bl. (3), **29**, 245. Bl. (3), **35**, 330.

suite on mesure l'intensité de la coloration du bichromate au colorimètre. L'emploi d'un graphique, donnant la concentration en alcool en fonction de l'intensité, nous permettra d'éviter l'obligation d'avoir recours à l'emploi de solutions de comparaison.

*

La détermination de la concentration c, d'une substance colorée en solution est basée sur la règle de BEER, d'après laquelle:

$$E = \log \cdot \frac{I_o}{I_d} = \varepsilon \,.\, c \,.\, d.$$

I_o et I_d représentent l'intensité de la lumière monochromatique mesurée avant et après son passage par la solution d'épaisseur d.

ε est appelé le « coefficient moléculaire d'extinction » du corps considéré; sa valeur est constante pour une longueur d'onde et un solvant donnés.

Il suit de là, que pour les solutions colorées auxquelles la règle de BEER est applicable, la concentration du corps dissous est proportionnelle à l'extinction E que subit la lumière, et qu'il est donc possible de calculer sa concentration, lorsqu'on connait ε, et qu'on a mesuré I_o et I_d.

La valeur de ε se trouve d'une manière fort simple: on détermine l'extinction E, correspondant à quelques concentrations connues et représente graphiquement les résultats. Si les conditions dont nous parlerons plus loin sont vérifiées, la relation entre c et E sera représentée par une droite passant par l'origine et dont l'inclinaison est déterminée par ε.

Il est évident que cette méthode de dosage sera d'autant plus sensible que l'augmentation $\triangle E$ de l'extinction E sera plus grande pour un accroissement donné de la concentration. On aura donc, en général à choisir pour la mesure de ε, la région du spectre où le quotient $\frac{\triangle E}{\triangle c}$ atteint sa valeur la plus élevée. Une étude préliminaire du spectre d'absorption du corps dans le solvant qu'on se dispose à employer, peut nous faire connaître cette région.

Remarquons auparavant, que pour le cas, qui nous occupe, la concentration du corps coloré diminue, lorsqu'on augmente celle

du corps à doser; la courbe représentant la relation entre c et E, coupe l'axe des E, quand $c = 0$.

Nous avons mesuré, au moyen d'un spectrophotomètre photoélectrique, le spectre d'absorption des solutions suivantes, contenant sur 50 cc:

1) Un mélange chromique: 0,095 gr de bichromate de potassium, équivalent à 0,01274 gr de glycérine, et 5 cc d'acide sulfurique concentré.
2) 0,00515 gr de glycérine + le même mélange chromique.
3) 0,01004 gr „ „ + „ „ „ „
4) 0,0117 gr „ „ + „ „ „ „

Les résultats sont représentés dans la fig. 1, courbes 1, 2, 3, 4, où la valeur logarithmique de l'extinction pour une épaisseur, $d = 10$ mm, est donnée en fonction de la longueur d'onde.

On remarque que le mélange chromique présente une bande d'absorption, due à l'ion Cr_2O_7''. Cette absorption est maximum pour la lumière de longueur d'onde 443 mμ. Par l'addition de glycérine le maximum se déplace légèrement, tandis qu'une nouvelle bande d'absorption, due à l'ion Cr^{+++}, apparait, dans le jaune. A partir d'une certaine concentration en glycérine, la brusque diminution de l'extinction est accompagnée d'un déplacement rapide du maximum, tandis que la bande d'absorption de l'ion Cr^{+++} se développe.

On voit immédiatement que $\frac{\triangle E}{\triangle c}$ atteint sa valeur maximum pour la longueur d'onde 443 mμ. Pour la détermination de ε nous employerons autant que possible une source lumineuse ayant cette longueur d'onde.

*

Il nous reste donc à mesurer E au moyen d'un colorimètre.

Malheureusement les colorimètres d'usage courant, basés presque tous sur la comparaison visuelle des intensités lumineuses à mesurer, sont d'une exactitude médiocre, de sorte que, malgré la rapidité des mesures colorimétriques celles-ci n'ont pas, jusqu'à présent, trouvé d'applications là où il s'agit de faire des dosages précis.

En effet, d'après la loi de WEBER-FECHNER, il nous est impossible de distinguer deux faisceaux lumineux monochromatiques dont l'intensité diffère de moins de 1%. Cette incapacité s'accroit à mesure qu'on s'éloigne de la région favorable du spectre, de sorte que dans le rouge et le violet extrême, l'intensité des deux rayons lumineux doit differer d'au moins 10%, pour que la différence soit perçue.

Il est évident que toute valeur de c, mesurée au moyen de ces appareils sera entachée d'une erreur absolue de même grandeur. Sauf pour les mesures biologiques, les colorimètres visuels sont donc en général insuffisants. Mais, comme d'un autre côté, l'emploi de cellules photoélectriques, de beaucoup plus sensibles que l'oeil, nécessitait un appareillage compliqué et dispendieux, on s'en accomodait.

Or depuis peu de temps, on peut se procurer de nouvelles cellules photoélectriques, basées sur l'effet photoélectrique intérieur, dont l'emploi est extrêmement simple[2]. En principe elles se composent d'une électrode métallique de soutien en fer ou cuivre, recouverte d'une couche sémi-conductrice de sélénium ou de protoxyde de cuivre, en contact avec une couche transparente d'un conducteur, qui sert de seconde électrode. Sous l'action des rayons lumineux des électrons sont mis en liberté dans la couche intermédiaire. Comme la couche de contact entre celle-ci et une des électrodes s'oppose au passage du courant électronique, celui-ci ne peut circuler que dans une seule direction. Ainsi sans l'appoint d'une source de courant auxiliaire la cellule fournit un courant électrique d'une intensité beaucoup plus grande que celui donné par les meilleures cellules photoélectriques ordinaires, sans présenter les inconvénients de celles-ci[3].

R. H. MÜLLER[4] et B. LANGE[5] ont décrit chacun un colorimètre faisant usage de ces cellules. Les rayons lumineux provenant d'une lampe électrique sont rendus plus ou moins monochromatiques à

[2] Weston Photonic cell. (West electr. instr. corp.). Selen Photo-Element (S. A. F. Nürnberg). Tungsram Photo-Element.

[3] B. LANGE, Physikal. Ztschr., **32**, 850 (1931). W. SCHOTTKY, Physikal. Ztschr., **31**, 913 (1930). L. BERGMANN, Physikal. Ztschr., **32**, 286 (1931).

[4] Mikrochemie, **XI**, 2, 360 (1932).

[5] Chem. Fabrik., **5**, 457 (1932).

l'aide de filtres, et le courant photoélectrique résultant est mesuré au moyen d'un microampèremètre. A notre avis les filtres présentent des inconvénients, qu'on évite par l'emploi d'un monochromateur. En effet, mesurée en lumière exactement monochromatique la valeur de ε en fonction de c est une constante, du moins si le corps en solution obéit à la loi de BEER. Dans beaucoup de cas, il en sera de même si l'on opère avec une bande lumineuse étroite de 3 à 4 mμ, p. ex. Mais il n'en sera plus ainsi quand la lumière

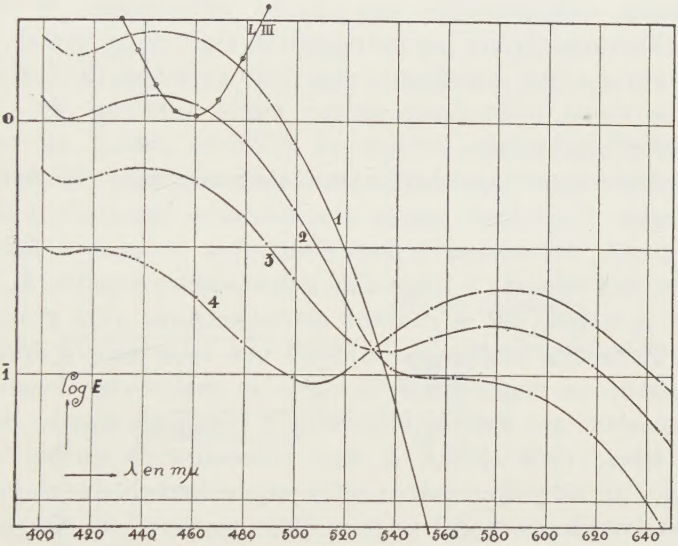


FIG. 1

est plus ou moins monochromatisée à l'aide de filtres. Dans ce cas, comme chaque filtre à sa courbe d'absorption propre, le faisceau lumineux qui frappe la cellule photoélectrique est un mélange de lumière de diverses longueurs d'onde (fig. 1; filtre L III, Zeiss). Comme la courbe d'absorption du corps en solution peut changer de forme quand c varie (fig. 1), les rayons lumineux, ayant traversé le filtre seront absorbés différemment par la solution colorée, de sorte que mesuré dans ces conditions ε ne sera plus une constante, quand c varie, même si la loi de BEER est vérifiée. Il suit de là, que la courbe donnant la relation entre c et E ne sera pas une droite, mais une parabole. Outre le fait que la sensibilité de

la méthode de dosage varie avec c, le nombre de points nécessaires pour construire la courbe devient plus grand.

De plus l'usage de filtres peut présenter un inconvénient plus grave. Ainsi, mesurée avec les filtres violets de Zeiss, la variation de E en fonction de la concentration en bichromate était presque nulle. Une étude spectrophotométrique ultérieure, nous fournit l'explication de cette anomalie. En effet ces filtres absorbent beaucoup moins la lumière infra-rouge, à partir de 770 mμ, que la lumière violette. Comme d'autre part les cellules photovoltaïques sont sensibles aux rayons infra-rouges, le courant photoélectrique, fourni par notre cellule, était dû en grande partie à ces rayons. Par conséquent une forte variation de l'extinction dans le violet n'entrainait qu'une légère variation du courant photoélectrique total.

L'emploi d'un monochromateur présente donc le nombreux avantages. Cependant comme son intensité lumineuse n'est pas très grande, les courants photoélectriques deviennent faibles et devront être mesurés à l'aide d'un galvanomètre sensible. L. Bergmann[6] a montré que le courant photoélectrique n'est proportionnel à l'intensité lumineuse incidente que si la cellule débite sur une résistance extérieure de 2 ohms au maximum. Comme nous ne disposions que d'un galvanomètre à résistance interne relativement élevée (300 ohms), il était nécessaire de vérifier, si par l'usage d'un tel galvanomètre, cette proportionnalité se maintenait.

Cette vérification peut se faire d'une manière fort simple.

En effet, appelons i_o, i'_o, ..., diverses intensités d'un courant lumineux de longueur d'onde donnée, avant son passage à travers un corps absorbant d'extinction E; i_d, i'_d, ..., seront les intensités correspondantes du courant émergent. Nous aurons:

$$\log \cdot \frac{i_o}{i_d} = \log \cdot \frac{i'_o}{i'_d} = \ldots = E.$$

Si le courant photoélectrique est proportionnel à l'intensité lumineuse, nous aurons également:

$$\log \cdot \frac{I_o}{I_d} = \log \cdot \frac{I'_o}{I'_d} = \ldots = E.$$

I_o et I_d, ..., étant les déviations du galvanomètre.

[6] Physikal. Ztschr., **32**, 513 (1932).

Il est évident, que dans le cas contraire la valeur mesurée de E ne sera plus une constante, si on fait varier l'intensité du flux lumineux incident (en changeant l'intensité du courant de la source lumineuse). Le tableau suivant donne les résultats de cette opération.

I_o	I_d	E
1905	501	0,58020
1682	443	0,57943
1601	420	0,58087
1510	397	0,58019
1445	380	0,58009
1001	263	0,58047

Pour les faibles intensités lumineuses employées, l'usage d'un galvanomètre à grande résistance ne présente donc pas d'inconvénients.

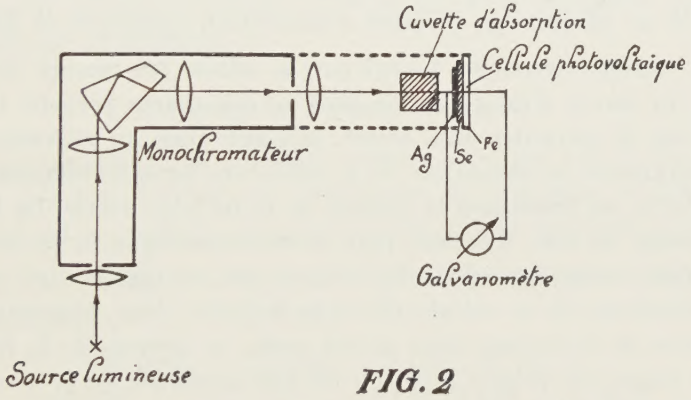


FIG. 2

Appareillage (fig. 2).

Comme source lumineuse nous avons employé une lampe Wotan, — 8 volt, 4 Amp —, alimentée par une batterie d'accumulateurs de grande capacité. R. H. MÜLLER[7] a montré que

[7] Mikrochemie, **XI**, 2, 360 (1932).

pour obtenir une précision photométrique de 0,1%, le voltage de la lampe ne peut varier de plus de 2 millivolt durant la mesure. Nous avons trouvé qu'en opérant rapidement une précision plus grande peut être obtenue.

L'image du filament est projetée sur la fente d'entrée d'un monochromateur. Celui-ci peut être fort simple. A cet effet nous avons transformé un vieux spectroscope. On devra toutefois vérifier par quelques essais préliminaires si la bande lumineuse qui a servi à élaborer la courbe de dosage est reproductible. Après avoir déplacé les vis micrométriques du monochromateur ainsi que des fentes d'entrée et de sortie, on leur fera reprendre leur position primitive. La valeur de E devra rester constante après plusieurs opérations de ce genre.

Une lentille cylindrique donne une image diffuse de la fente de sortie sur la couche sensible de la cellule photovoltaïque[8]. Celle-ci est fixée sur une chambre noire, — analogue à celles employées dans le photomètre de PULFRICH —, dans laquelle se placent les cuvettes d'absorption (cuvettes de Zeiss).

Le courant électrique, fourni par la cellule est mesuré directement au moyen d'un galvanomètre à courte période. Il y a avantage à travailler sans shunt, laissant ainsi au galvanomètre son maximum de sensibilité. Si la déviation du spot lumineux est trop forte, on diminuera la largeur de la fente de sortie. La bande lumineuse en sera d'autant plus monochromatique et on évitera en même temps des effets de fatigue, qui se manifestent quand l'illumination de la cellule est trop intense. Pour augmenter la précision de la lecture nous avons tendu au travers de la fenêtre de la lampe, qui éclaire le miroir du galvanomètre, un fil de cuivre extrêmement mince. De cette manière il nous est possible de lire la déviation du spot au dixième de millimètre près. De plus l'échelle de lecture est courbée, le rayon de courbure étant déterminé par la distance qui sépare le galvanomètre de l'échelle.

La mesure est très simple: après avoir controlé, que le galvanomètre est bien au zéro, quand le flux lumineux est intercepté, on lit les déviations du galvanomètre, successivement avec et sans

[8] Nous avons employé la cellule S. A. F., qui s'est montré la plus sensible.

cuvette d'absorption[9]. En général, comme le montre le tableau suivant, une seule mesure donnera une exactitude suffisante.

	I_o	I_d	E	$\triangle$ E %
1	1906	502	0,57942	0,1
2	1905	501	0,58005	0,005
3	1902	500	0,58024	0,04
4	1899	499	0,58042	0,07
5	1898	499	0,58020	0,02
			Moyenne: 0,58007	

Il est évident que la valeur absolue de E détermine l'erreur relative f_E de la mesure. En effet celle-ci est donnée par l'expression suivante:

$$f_E = \frac{0{,}43}{E} \cdot \frac{d\,I_o}{I_o} \cdot (1+10^E)$$

dans laquelle I_o représente la déviation maximum du galvanomètre et $d\,I_o$ la déviation la plus petite, qu'on puisse lire avec certitude. f_E sera donc minimum, quand $E = 0{,}43$. Sa valeur augmente, quand E augmente ou diminue.

I. Dosage de l'alcool éthylique.

L'alcool éthylique en solution aqueuse se laisse très facilement oxyder par une solution de bichromate de potassium et d'acide sulfurique. Les produits d'oxydation sont l'acide acétique et l'eau.

$2\,[K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 1{,}5\,O_2]$.
$3\,[CH_3CH_2OH + O_2 = CH_3COOH + H_2O]$.

$$2\,K_2Cr_2O_7 + 8\,H_2SO_4 + 3\,CH_3CH_2OH =$$
$$= 2\,K_2SO_4 + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 3\,CH_3COOH + 11\,H_2O.$$

Il faut donc 2 molécules de bichromate pour oxyder 3 molécules d'alcool, ou 588 gr de $K_2Cr_2O_7$ pour 138 gr d'alcool.

[9] On aura soin, quand l'appareil a été au repos pendant quelque temps, de ne commencer les mesures qu'après avoir fait deux ou trois fois cette opération. De plus on lira la déviation du galvanomètre, dès que le spot lumineux s'est immobilisé. En effet si on attend trop longtemps le courant photoélectrique tend à augmenter légèrement. Ce phénomène est dû probablement à un effet thermique, qui se superpose à l'effet photoélectrique.

La solution de bichromate que nous employons, contient par litre 9,5 gr de bichromate et 200 cc d'acide sulfurique concentré. 1 cc de cette solution correspond à 0,00223 gr d'alcool.

Comme nous nous proposons de doser des quantités d'alcool allant de 1 à 20 mgr, 10 cc de la solution chromique suffisent pour chaque analyse. Cependant pour le dosage de très petites quantités d'alcool, l'excès de bichromate est trop grand et rend la détermination colorimétrique moins exacte. C'est pourquoi nous faisons deux séries d'analyses en employant d'après la teneur en alcool 5 ou 10 cc du mélange oxydant.

Mode opératoire: à l'alcool en solution aqueuse (10 cc) on ajoute la solution chromique en excès. Pour éviter les pertes en aldéhyde acétique, produit intermédiaire de l'oxydation, on chauffe en flacon à pression de forme appropriée en agitant de temps en temps. Des essais préliminaires ont montré que pour oxyder l'alcool complètement, il suffit de chauffer pendant dix minutes au bain d'eau bouillant. Après refroidissement le mélange est porté à 50 cc. Enfin la concentration du bichromate non réduit est déterminée au colorimètre.

Dans le tableau suivant se trouvent réunis les résultats des dosages, faits sur des solutions, contenant de 1 à 20 mgr d'alcool sur 10 cc, c. a. d. 0,1 à 2 gr par litre. Ces mesures ont été faites à la longueur d'onde $\lambda = 435$ mμ et non pas à $\lambda = 443$ mμ, correspondant au maximum de la bande d'absorption du bichromate. Ceci pour éviter toute erreur pouvant résulter du déplacement dudit maximum (fig. 1). Epaisseur de la solution colorée, $d = 4{,}97$ mm.

1. Oxydation par 10 cc de la solution chromique:

Alcool en mgr.	$\text{Log} . \frac{I_o}{I_d}$	$\text{Log} . \frac{I'_o}{I_d}$
18,836	0,2921	0,3317
16,48	0,3780	0,4199
14,127	0,4822	0,5231
11,301	0,6048	0,6455
9,418	0,6924	0,7330
7,063	0,7978	0,8405

2. Oxydation par 5 cc de la solution chromique:

Alcool en mgr.	Log. $\frac{I_o}{I_d}$	Log. $\frac{I'_o}{I_d}$
9,418	0,1740	0,2172
8,476	0,2133	0,2546
8,005	0,2320	0,2730
7,063	0,2731	0,3150
5,651	0,3400	0,3820
4,709	0,3858	0,4289
4,238	0,4053	0,4473
3,767	0,4291	0,4702
2,354	0,4981	0,5398
0,942	0,5656	0,6060
—	0,6066	0,6473

Les valeurs $\log . \frac{I_o}{I_d}$ (fig. 3; courbes 1 et 2) ont été obtenues par la méthode habituellement suivie dans de telles mesures, c. à. d. en comparant les intensités lumineuses de deux rayons passant l'un à travers la solution, I_d, l'autre à travers une cuvette identique contenant le dissolvant pur, I_o. Nous avons mesuré l'intensité I'_o du rayon lumineux tel quel, sans passage à travers le solvant. Les valeurs de $\log . \frac{I'_o}{I_d}$, obtenues de cette façon, sont mentionnées dans la seconde colonne (fig. 3; courbes 1′ et 2′). Comme on le voit ces valeurs ne diffèrent des précédentes que d'une constante et l'on peut pratiquement se dispenser d'avoir recours à une cuvette de comparaison, ce qui simplifie les opérations.

On remarque sur la fig. 3, que les droites se courbent légèrement, là où la concentration en alcool approche de la concentration limite. Il est probable que l'alcool n'est pas complètement oxydé, quand l'excès de bichromate devient trop petit.

Une fois en possession de ces courbes, il est très facile de faire un dosage d'alcool. En effet, connaissant l'extinction on peut lire directement la quantité d'alcool, qui y correspond. Comme l'erreur absolue sur E est au maximum 0,001, et que $\triangle$ E pour 1 mgr. d'al-

cool est de 0,05 environ, il en résulte qu'on peut doser la teneur en alcool à 0,02 mgr. près.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenues avec le « Stufenphotometer » de Pulfrich, étant donné que cet instrument est très répandu aujourd'hui. Nous avons remarqué, qu'ici l'erreur absolue sur E peut atteindre 0,02, ce qui correspond à une erreur de 0,4 mgr sur la teneur en alcool. Toutefois, comme d'ordinaire on repète la mesure plusieurs fois, on obtient une exactitude plus grande. Les résultats de quelques dosages sont réunis dans le tableau suivant:

1. Oxydation par 10 cc de la solution chromique:

Alcool en mgr	E
18,836	0,337
16,482	0,438
14,127	0,562
11,773	0,683
9,418	0,801

2. Oxydation par 5 cc de la solution chromique:

Alcool en mgr	E
9,418	0,251
7,063	0,345
5,886	0,440
3,767	0,547
0,942	0,691
—	0,735

L'aspect des courbes 1″ et 2″ (fig. 3) pourrait faire croire que la précision du „Stufenphotometer“ est largement suffisante. Remarquons cependant que les valeurs obtenues sont les moyennes de nombreuses lectures. De plus comme dans ces lectures le facteur personnel est si important, que chaque opérateur obtient des valeurs différentes de l'extinction des mêmes solutions (fig. 3; points X), une courbe obtenue par un opérateur est en général sans valeur pour un autre.

Enfin nous avons voulu déterminer la valeur de l'extinction au moyen du „Lichtelektrisches Kolorimeter nach Dr. B. Lange“.

Remarquons tout d'abord que cet appareil ne permet pas une mesure très exacte de E. En général l'erreur relative d'une mesure est de 0,02 environ. Ce manque de reproductibilité dans la détermination de l'extinction est dû probablement à un effet thermo-électrique superposé à un effet de fatigue qui se manifeste dans la cellule de mesure.

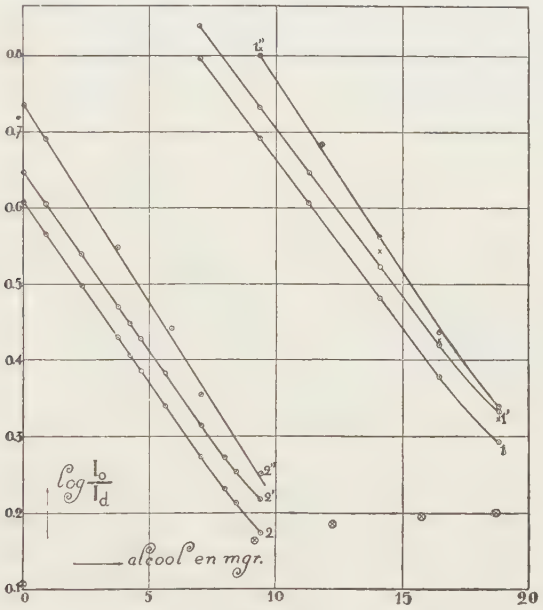


FIG. 3

D'autre part les filtres violets, fournis avec l'appareil de LANGE ne sont guère sélectifs. La détermination de la concentration des ions Cr_2O_7'' non réduits devient ainsi impossible.

Le tableau suivant donne les résultats d'une série de dosages; E est la moyenne de 5 mesures. Comme les cuvettes d'absorption sont très grandes, nous avons dû porter les solutions à 100 cc.

Alcool en mgr	E (fig. 3; points ⊗)
18,371	0,201
15,746	0,197
12,247	0,186
9,185	0,165
—	0,107

Les extinctions des différentes solutions changent peu avec la quantité d'alcool oxydé et en plus, l'extinction diminue quand la concentration en bichromate augmente. Ceci s'explique, quand on sait que les filtres violets n'absorbent pas la lumière verte. Ainsi l'apparition de la bande d'absorption propre aux ions Cr^{+++} augmente l'extinction. Cet effet est d'autant plus marqué que les cellules sont plus sensibles au vert qu'au violet.

Comme les filtres jaunes absorbent complètement le violet, nous avons voulu doser l'alcool en mesurant l'intensité de la coloration, propre aux ions Cr^{+++}.

10 cc de bichromate avant réduction . . . . . $E = 0{,}016$
10 „ „ „ après réduction par 18,371 mgr d'alcool . . . . . $E = 0{,}131$

On voit que la différence des extinctions d'une solution de bichromate pure et d'une autre presque complètement réduite est beaucoup trop petite pour permettre un dosage.

Nous pouvons donc conclure que le colorimètre de LANGE ne peut servir pour le microdosage d'alcool que nous venons de décrire.

Cela n'exclut cependant pas que cet appareil pourra rendre des services dans le cas de dosages colorimétriques, basés sur une variation assez grande d'une seule coloration, pourvu que celle-ci ne soit pas accompagnée d'un changement d'absorption dans une autre partie du spectre.

II. Dosage de la glycérine.

L'oxydation de la glycérine par le mélange chromique s'exprime par les relations suivantes:

$$7\,[K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4\,H_2O + 1{,}5\,O_2].$$
$$3\,[CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH + 3{,}5\,O_2 = 3\,CO_2 + 4\,H_2O].$$

$$7\,K_2Cr_2O_7 + 28\,H_2SO_4 + 3\,CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH =$$
$$= 7\,K_2SO_4 + 7\,Cr_2(SO_4)_3 + 9\,CO_2 + 40\,H_2O.$$

Donc 7 mol. de bichromate oxydent 3 mol. de glycérine, ou 2058 gr de bichromate pour 276 gr de glycérine. 1 cc de la solution à 9,5 gr de bichromate par litre correspond donc à 1,274 mgr de glycérine.

Pour doser de 1 à 10 mgr de glycérine, 10 cc de la solution chromique suffisent donc.

Malheureusement la glycérine ne se laisse pas oxyder aussi facilement que l'alcool éthylique. Ainsi nous avons dû augmenter la concentration en acide sulfurique en ajoutant encore pour chaque analyse 5 cc d'acide sulfurique concentré. Le mélange est chauffé au moins durant 15 minutes au bain d'eau bouillant.

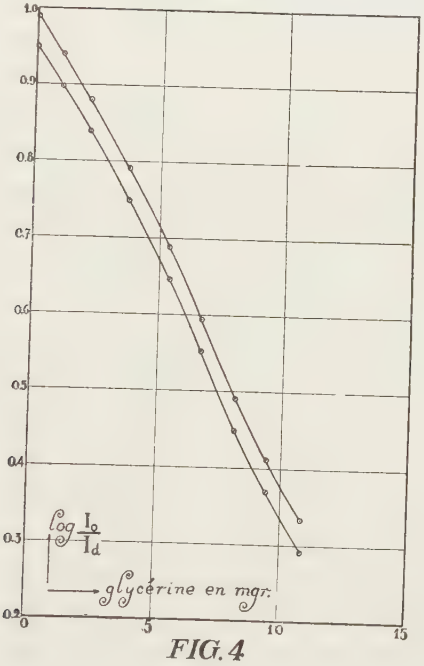


FIG. 4

Glycérine en mgr	Log . $\frac{I_o}{I_d}$	Log . $\frac{I'_o}{I_d}$
10,84	0,2913	0,3329
9,485	0,3690	0,4114
8,13	0,4475	0,4914
6,775	0,5524	0,5936
5,42	0,6467	0,6884
3,794	0,749	0,7907
2,168	0,839	0,8786
1,084	0,8976	0,9398
—	0,9472	0,9894

On voit sur la fig. 4 que les droites sont courbées aux extrémités; ceci aura probablement pour cause une irrégularité dans l'oxydation de la glycérine. Il sera donc nécessaire d'oxyder celle-ci en des conditions toujours identiques. Dans ce cas il est possible de faire des dosages de glycérine avec une [illegible] plus que suffisante.

Qu'il nous soit permis de remercier ici Monsieur le Professeur GOUBAU dont l'appui bienveillant nous a permis l'élaboration du présent travail.

Zusammenfassung.

1. Die kolorimetrische Messung des überschüssigen Reagens gestattet, den Alkoholgehalt einer durch Bichromat oxydierten Lösung zu bestimmen.

2. Es wird ein lichtelektrisches Kolorimeter beschrieben und anschließend auf den Übelständen der Filter, verwendet als Quelle des monochromatischen Lichtes, gedeutet.

3. Es ist möglich, mit diesem Apparate den Äthylalkohol in Lösungen von 0,1 bis 2 g pro Liter genau bis 0,002 g zu bestimmen.

Die Bestimmung des Glyzerins ist wegen der unvollständigen Oxydation schwieriger.

4. Das Stufenphotometer nach PULFRICH kann zu derselben Bestimmung dienen, aber mit geringerer Genauigkeit.

5. Das lichtelektrische Kolorimeter nach Dr. B. LANGE ist nicht zu gebrauchen infolge des Mangels seiner Spektralfilter.

Gand, Mars-Avril, 1933.

Quantitative Mikro-Schnellanalyse von Reinaluminium.

I. Mitteilung: Bestimmung des Eisens, Kupfers und Mangans.

Von

F. Pavelka und Hermine Morth.

Aus dem chemischen Laboratorium des Radiowerkes E. Schrack A. G., Wien.

(Eingelangt am 17. Juni 1933.)

Die immer steigende Bedeutung des Aluminiums für alle Zweige der Technik brachte es mit sich, daß durch Verbesserung der Herstellungsverfahren die Qualität des Handelsaluminiums in bezug auf chemische Reinheit und Gleichmäßigkeit bereits einen Grad erreicht, der in Anbetracht der vielen Schwierigkeiten der technischen Aluminiumdarstellung schon nahe an der Grenze des Erreichbaren liegen dürfte. Die Tatsache, daß heute Aluminium mit einem Reingehalt von 99,8 bis 99,9% leicht hergestellt werden kann, ist für viele Verwendungszwecke ausschlaggebend, bei denen eine Zerstörung durch Korrosionen irgendwelcher Art in Frage kommt.

Gelegentlich der Ausführung von Untersuchungen über die Bildung anodischer Oxydfilme ergaben sich trotz der gleichen von den Aluminiumfabriken angegebenen Analysendaten wesentliche Unterschiede im elektrochemischen Verhalten, welche sich nur als Folge einer verschiedenen chemischen Zusammensetzung deuten ließen. Die Untersuchung des Funkenspektrums der verschiedenen Materialproben ergab nun tatsächlich immer das Vorhandensein von in den Fabriksanalysen nicht angegebenen Verunreinigungen. In den Analysen der Aluminiumproduzenten waren für die Muster von Reinaluminium immer nur Eisen und Silizium als Verunreini-

gungen angeführt, doch wurden immer auch Spuren von Mangan und nicht unbeträchtliche Mengen von Kupfer gefunden, häufig aber auch Erdalkalimetalle und Natrium.

Im folgenden soll nun ein Weg zur schnellanalytischen Mikrobestimmung von Eisen, Kupfer, Mangan, Silizium, Erdalkalien und Alkalien angegeben werden, bei welchem der größte Wert auf rascheste Durchführbarkeit gelegt wurde, wobei ein möglichst geringer Materialverbrauch die Möglichkeit der Untersuchung von Inhomogenitäten im Material geben sollte.

I. Bestimmung des Eisens.

Zur quantitativen Bestimmung der kleinen Eisenmengen (es handelt sich meistens um einige Zehntel Prozente, bei neuerlich auf den Markt gebrachten Sorten um Beträge, die zwischen 0,05% und 0,15% liegen) bewährte sich infolge seiner Einfachheit die Kolorimetrierung des durch Kaliumferrocyanid hergestellten Berlinerblaus, wobei eine gestellte Eisenlösung als Vergleichssubstanz diente. Verwendet wurden folgende Lösungen:

Eisenvergleichslösung: 2 g Ferrichlorid wurden in 1 Liter Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, davon 100 ccm neuerdings auf 1 Liter verdünnt. Der Gehalt dieser Lösung wird auf irgendeine der gebräuchlichen Methoden bestimmt, er betrug in unserem Falle 0,0433 mg Eisen im Kubikzentimeter.

Kaliumferrocyanidlösung: 0,2 g Kaliumferrocyanid werden in 1 Liter Wasser gelöst.

Durchführung der Bestimmung: Zur Analyse wird die geeignete Menge des Aluminiums, bei 99,8% Reingehalt höchstens 0,1 g, in ein 10-ccm-Meßkölbchen eingewogen und in 50%iger Schwefelsäure durch Digerieren am Wasserbad gelöst. Hierauf oxydiert man mit einem kleinen Tröpfchen Wasserstoffsuperoxyd und füllt nach dem Abkühlen bis zur Marke auf. Dieser Lösung entnimmt man nun für die Bestimmung des Eisens, Kupfers und Mangans aliquote Teile.

Für die Eisenbestimmung entnimmt man der Probelösung 1 bis 3 ccm (bei 0,12 bis 0,04% Fe) und versetzt sie in einem 5-ccm-Kölbchen mit 1 ccm der Kaliumferrocyanidlösung, füllt auf 5 ccm

auf und läßt 10 Minuten bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf vergleicht man die entstandene Färbung in einem Kolorimeter mit einer gleichzeitig hergestellten Vergleichsfärbung, die durch Versetzen von 5 ccm der Eisenvergleichslösung mit 2 ccm der Kaliumferrocyanidlösung und Auffüllen auf 10 ccm gewonnen wurde. In Verwendung stand das Keilkolorimeter von AUTHENRIETH.

In nachfolgender Tabelle I sind die Werte angeführt, die bei der Analyse bekannter Eisenlösungen erhalten wurden.

Tabelle I.

Nr.	Fe vorh.	Fe gef.	Fehler
1	43,2 γ	44,2 γ	+ 1,0 γ
2	86,4 γ	86,9 γ	+ 0,5 γ
3	21,6 γ	19,5 γ	— 2,1 γ
4	64,8 γ	64,3 γ	— 0,5 γ
5	51,8 γ	51,8 γ	± 0,0 γ
6	77,7 γ	77,7 γ	± 0,0 γ
7	86,4 γ	85,3 γ	— 1,1 γ

Um festzustellen, ob beträchtliche Aluminiumüberschüsse stören, wurden die Bestimmungen neben den in Tabelle II angegebenen Aluminiummengen durchgeführt.

Tabelle II.

Nr.	Al vorh.	Fe vorh.	Fe gef.	Fehler
1	5 mg	86,4 γ	86,9 γ	+ 0,5 γ
2	10 mg	21,6 γ	19,5 γ	— 2,1 γ
3	10 mg	30,2 γ	30,4 γ	+ 0,2 γ
4	10 mg	43,2 γ	44,2 γ	+ 1,0 γ
5	10 mg	64,8 γ	65,8 γ	+ 1,0 γ
6	10 mg	77,7 γ	78,0 γ	+ 0,3 γ
7	20 mg	43,2 γ	42,7 γ	— 0,5 γ

Wie vorstehenden Werten zu entnehmen ist, wird die Eisenbestimmung durch die Anwesenheit von Aluminium im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit nicht beeinträchtigt.

II. Bestimmung des Kupfers.

Da die Vorversuche ergeben haben, daß sehr kleine Kupferbeimengungen zu erwarten sind, mußte die der Bestimmung dienende Reaktion entsprechend leistungsfähig sein. Als ganz

vorzüglich erwies sich die ungemein beschleunigende Wirkung, die Spuren von Kupfersalzen auf die Umsetzung zwischen Ferrisalzen und Thiosulfaten ausüben, die von F. L. Hahn[1] zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Kupfermengen empfohlen worden ist.

In der im folgenden beschriebenen Form wurde die Hahn'sche Methode sehr vereinfacht, wodurch sich die kleinsten bestimmbaren Mengen zwar etwas erhöhen, doch liegen die Analysendifferenzen im Mittel dennoch bei 0,5 γ, wodurch für den in Frage stehenden Zweck eine genügende Genauigkeit erzielt war.

Die Bestimmung wird folgendermaßen durchgeführt: Man bestimmt zunächst unter gleichen Umständen die Entfärbungszeit eines Ferrirhodanid-Natriumthiosulfat-Gemisches unter Anwendung variabler bekannter Kupfermengen. Man erhält so für die vorhandenen Lösungen eine Eichkurve, aus der die Kupferwerte unbekannter Lösungen durch Bestimmung der Entfärbungszeit abgelesen werden können.

Verwendete Lösungen: 1. 25 g kristallisiertes Natriumthiosulfat im Liter. 2. 5 g Eisenrhodanid, doppelt gereinigt, kristallisiert, de Haën, im Liter. 3. Kupferstammlösung: 1 g kristallisiertes Kupfersulfat auf 500 ccm. Zur Herstellung der Arbeitslösung werden 1 ccm dieser Stammlösung auf 100 ccm verdünnt. 1 ccm dieser Lösung entspricht dann 0,005 mg Kupfer.

Zur Bestimmung der Eichkurve wurden 100 ccm der Natriumthiosulfatlösung mit der angegebenen Kupfermenge versetzt und dann in einem Schuß 100 ccm der Eisenrhodanidlösung, die die angegebene Salzsäuremenge enthielt, zugefügt. Unter dauerndem Umschütteln wurde die Zeit bis zum Farbumschlag bestimmt: Dieser geht so vor sich, daß die zunächst tiefrote Lösung an Farbintensität verliert, zuletzt schmutziggelb wird und dann sehr scharf die grünliche Farbe der Ferrosalze annimmt. Dieser Zeitpunkt wurde als Endpunkt gestoppt. In der folgenden Tabelle III sind die erhaltenen Werte angeführt und in der Kurve I graphisch dargestellt.

---

[1] F. L. Hahn und G. Leimbach, B., **55**, 3070 (1922); F. L. Hahn, B., **57**, 671 (1924); F. L. Hahn, Festschrift z. hundertjährigen Bestehen des Phys. Vereins zu Frankfurt am Main, 1924.

Tabelle III.

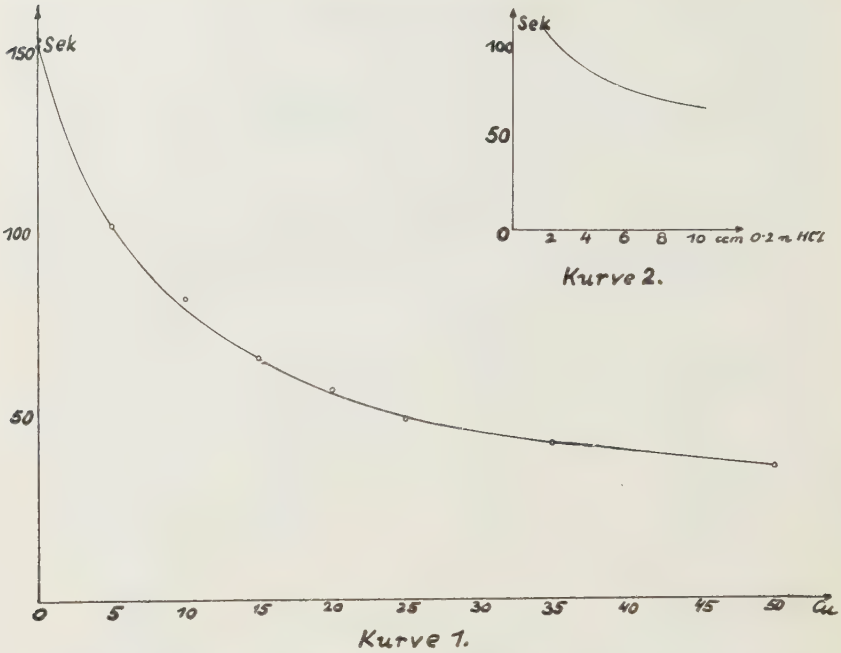
17° C.

Nr.	vorh. Cu in mg	Entfärbungszeit	Entfärbungszeit im Mittel	vorh. HCl
1	0,000	154″		
	0,000	152″		
	0,000	153″	153″	5 ccm $\frac{n}{5}$
2	0,005	102″		
	0,005	102″	102″	5 ccm $\frac{n}{5}$
3	0,010	83″		
	0,010	32″	82,5″	5 ccm $\frac{n}{5}$
4	0,015	66″		
	0,015	66″	66″	5 ccm $\frac{n}{5}$
5	0,020	58″		
	0,020	57″	57,5″	5 ccm $\frac{n}{5}$
6	0,025	49,5″		
	0,025	49,5″	49,5″	5 ccm $\frac{n}{5}$
7	0,035	42″		
	0,035	42″	42″	5 ccm $\frac{n}{5}$
8	0,050	36″		
	0,050	36″	36″	5 ccm $\frac{n}{5}$

Die Reaktion ist selbstverständlich von den vorhandenen Reagenzienmengen abhängig. Führt man den Versuch 3 der Tabelle III mit nur 20 ccm statt 100 ccm Ferrirhodanid aus, erhält man eine Entfärbungszeit von 30 Sekunden statt 82,5 Sekunden. Die Reaktion ist auch von der herrschenden Konzentration abhängig. Versuch 3 aus Tabelle III, unter Hinzufügung von 200 ccm Wasser ausgeführt, gibt eine Entfärbungszeit von 110 Sekunden statt 82,5 Sekunden. Die Abhängigkeit der Entfärbungszeit von der Säuremenge zeigt, ebenfalls als Variation des Versuches 3 aus Tabelle III, die Kurve 2.

Aus vorstehendem ergeben sich die zu beobachtenden Vorsichtsmaßregeln in bezug auf Einhaltung der Mengen und Konzentrationen von selbst.

Natürlich darf eine Eichkurve nur bei der Temperatur benützt werden, bei der sie aufgenommen wurde.



In Tabelle IV sind Werte angeführt, die ein ungeübter Beobachter bei der Bestimmung kleiner Kupfermengen erhielt.

Tabelle IV.

17° C.

100 ccm Natriumthiosulfat; 100 ccm Ferrirhodanid; 5 ccm $\frac{n}{5}$ HCl; Kupfer variiert. Die Kupferwerte wurden aus der gefundenen Entfärbungszeit mittels Kurve 1 bestimmt.

Nr.	vorh. Cu in mg	gef. t″	gef. Cu in mg	△ mg Cu
1	0,0025	125″	0,0021	— 0,0004
2	0,0025	126″	0,0020	— 0,0005
3	0,010	81″	0,010	0,0000
4	0,010	81″	0,010	0,0000
5	0,018	65″	0,016	— 0,002
6	0,015	70″	0,0135	— 0,0015
7	0,015	67″	0,0145	— 0,0005
8	0,025	49,5″	0,025	0,0000
9	0,035	43″	0,0335	— 0,0015
10	0,035	42″	0,035	0,0000

Die erreichte Genauigkeit genügt, um Hundertstel Prozente Kupfer in weniger als 0,1 g Einwaage zu bestimmen. Dieser Betrag ist bereits kleiner, als daß gegenwärtig eine Beeinflussung der Eigenschaften des Aluminiums durch diesen Kupfergehalt mit normalen Mitteln noch nachweisbar wäre.

III. Bestimmung des Mangans.

Zur Bestimmung der vorhandenen Manganmengen wurde die Kolorimetrierung des durch die bekannte Oxydation des Manganoions durch Persulfat bei Gegenwart von Silber entstandenen Permanganates herangezogen[2].

Zunächst sollte festgestellt werden, ob die Reaktion bei sehr kleinen Mengen (3 bis 50 γ) noch genügend genau verläuft. Verwendete Lösungen:

10% iges Ammoniumpersulfat,
0,1 n-Silbernitrat,
20% ige Schwefelsäure.

Als Vergleichslösung diente eine gestellte, ungefähr 0,001 n-Kaliumpermanganatlösung, die 10,96 mg Mangan im Liter enthielt.

Durchführung: Die Probelösung wird in einem 10-ccm-Meßkölbchen mit 10 Tropfen Schwefelsäure, 0,5 ccm Ammonpersulfatlösung und 1 Tropfen Silbernitratlösung versetzt und 10 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt. Hierauf wird die Lösung abgekühlt, bis zur Marke aufgefüllt und gegen die Vergleichslösung kolorimetriert.

In nachfolgender Tabelle V sind die erhaltenen Werte von Manganlösungen, in Tabelle VI bei gleichzeitiger Anwesenheit eines großen Eisenüberschusses angeführt.

Bemerkenswert ist, daß vorstehende ausgezeichnete Methode aus derzeit unbekannten Gründen versagt, wenn viel Aluminiumsalz zugegen ist. Man erhält gänzlich unbrauchbare Werte sowohl bei der Untersuchung von Aluminiumproben als auch im Blindversuch auf Zusatz reinster Aluminiumverbindungen zu reinen Manganlösungen. Zum Ziele führt in diesem Falle eine Trennung

[2] Procter Smith, Chem. News, **90**, 237 (1904).

des Eisens und Mangans von dem großen Aluminiumüberschuß. Diese Trennung wurde wie folgt durchgeführt: Von der wie bei der Bestimmung des Eisens vorbereiteten Probelösung werden 2 bis 3 ccm mit 1 ccm 1%iger Ferrosulfatlösung und 5 Tropfen gesättigtem Bromwasser versetzt und dann soviel 10%ige Natronlauge zugefügt, bis sich das gebildete Aluminiumhydroxyd wieder gelöst hat. Dann wird aufgekocht und durch ein mit Asbest beschicktes Mikrofilterröhrchen filtriert und mit heißem Wasser g u t ausgewaschen. Der Niederschlag wird nun mit 3 Tropfen 3%igem Wasserstoffsuperoxyd angefeuchtet und durch Aufgießen von zirka 2 ccm 2n-Schwefelsäure gelöst und die Lösung in ein kleines unter die Filterglocke gebrachtes Becherchen gesaugt und mit Wasser nachgespült. Die Lösung wird nun auf 2 ccm eingeengt und mit Ammoniumpersulfat wie oben oxydiert. Nach dem Abkühlen bringt man in ein 5-ccm-Meßkölbchen, füllt bis zur Marke auf und kolorimetriert. Die verwendete Ferrosulfatlösung ist selbstverständlich auf einen eventuellen Mangangehalt zu untersuchen und dieser vom Resultate abzuziehen.

Tabelle V.

Nr.	vorh.	gef.	$\triangle \gamma$
1	3,42 γ	3,14 γ	— 0,28 γ
2	6,84 γ	6,57 γ	— 0,27 γ
3	10,26 γ	9,20 γ	— 1,06 γ
4	13,86 γ	12,71 γ	— 0,97 γ
5	20,52 γ	19,72 γ	— 0,80 γ
6	21,94 γ	19,72 γ	— 2,22 γ
7	23,65 γ	23,56 γ	— 0,10 γ
8	27,36 γ	25,20 γ	— 2,16 γ
9	34,20 γ	32,33 γ	— 1,87 γ
10	39,45 γ	39,45 γ	— 1,59 γ

Tabelle VI.

Nr.	vorh. Fe	vorh. Mn	gef. Mn	$\triangle \gamma$
1	10 mg	13,68 γ	12,05 γ	— 1,63 γ
2	20 mg	6,84 γ	7,24 γ	+ 0,40 γ
3	20 mg	17,10 γ	17,26 γ	+ 0,16 γ
4	20 mg	34,20 γ	32,23 γ	— 1,97 γ
5	50 mg	51,30 γ	50,41 γ	— 0,89 γ

Gasometer mit gleichbleibendem Druck.

Von

J. Lindner.

Innsbruck.

(Eingelangt am 6. Juli 1933.)

Die Einstellung von Gasströmen auf gleichmäßige Geschwindigkeit ist in vielen Laboratoriumsversuchen von Wichtigkeit. Sie setzt neben gleichmäßigem Widerstand im Apparat ein gleichbleibendes Druckgefälle voraus, das mit den üblichen, nach Pepys oder nach Berzelius benannten Gasometern nicht aufrechterhalten werden kann. Fr. Pregl hat in bekannter Weise in seiner Mikroverbrennung einen eigenen Druckregler eingeführt, es wurden aber auch schon mehrfach Vorschläge zur Einrichtung von Gasometern gemacht, die das Gas an sich mit gleichbleibendem Druck austreten lassen. Eine neue, durch Patent geschützte Konstruktion solcher Art gibt H. O. Hohl[1] im letzten Heft der „Mikrochemie" an.

In langjährigen Untersuchungen auf dem Gebiete der Elementaranalyse bin ich einerseits zur Herstellung eines Feinregulierventils[2], anderseits auch zur Einführung eines Gasometers mit unveränderlichem Druck gelangt, der sich in mehr als sechsjährigem Gebrauch bestens bewährt hat. Indem solche Vorrichtungen gleiche Absichten verfolgen und gleiche Mittel verwenden, zwei Gefäße verschiedener Höhenlage und eine das Gas verdrängende Flüssigkeit, lassen sie vielfach auch übereinstimmende Grundgedanken erkennen, weshalb von einer Beschreibung bisher Abstand genommen wurde.

Einrichtung und Wirkung dieses Gasometers ist unschwer aus der beigegebenen Zeichnung zu ersehen. Der obere Behälter wirkt nach Art der altbekannten Mariotte'schen Flasche, die sich in gleicher Weise bei H. O. Hohl, aber auch schon bei einem Gasometer der Firma Bernhard Tolmasz & Co.[3] in Berlin vorfindet. In die untere Flasche tritt die Flüssigkeit durch die schräg bis in den Tubus hinaufgeführte Röhre A ein. Das Wesen dieser Vorrichtung entspricht bei vollständig geänderter technischer Aus-

[1] Mikrochemie, **XIII**, 189 (1933), österr. Patent Nr. 133.690.

[2] Chem.-Ztg., **55**, 308 (1931).

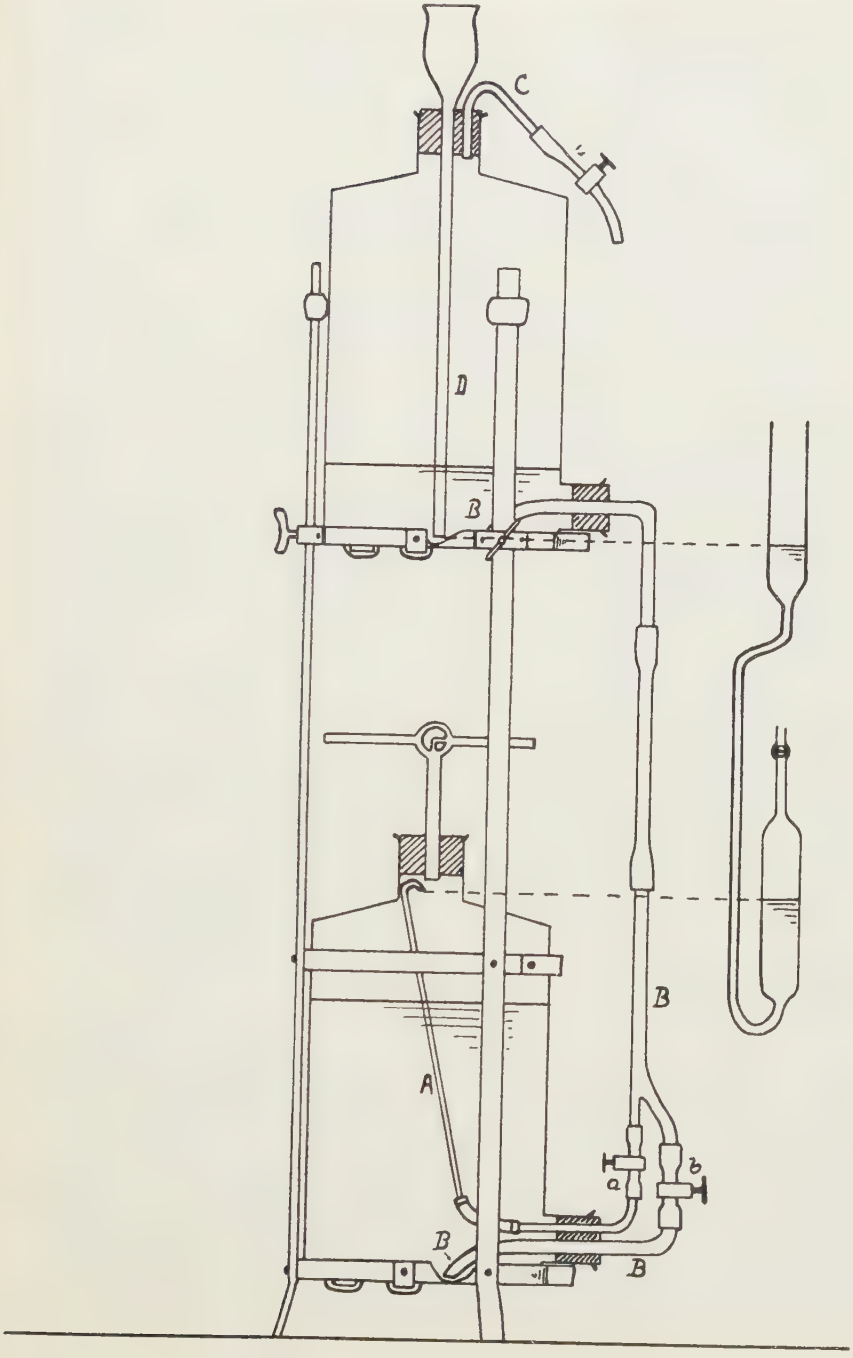
[3] Chem.-Ztg., **46**, 974 (1922).

führung im Grunde der von J. Riban[4], M. Betti[5], W. Herbert[6] und nun auch von Hohl verwandten Überlaufvorrichtung. Der beständige Druck ist bestimmt durch den Höhenabstand zwischen der unteren Öffnung der Röhre D in der Mariotte'schen Flasche und der Abtropföffnung der schräg aufsteigenden Röhre A, der dem Abstand zwischen Außen- und Innenniveau im Nebenschema entspricht. Neu am Gasometer Hohl's dürften wohl die Ventile sein. Die Schwierigkeit, Literaturangaben über Apparateinrichtungen vollständig zu überblicken, muß hiebei besonders betont werden.

Der Gasometer, der nach einer einfachen Zeichnung und Beschreibung von der Firma H a a c k in Wien geliefert wurde, besteht aus zwei Flaschen mit je 10 Liter Inhalt. Das Eisengestell wird den Flaschen angepaßt, man wählt aber von letzteren eine geläufige Form, um sie im Falle eines Bruches leicht ersetzen zu können. Beim Gestell ist auf Standfestigkeit, hinreichende Steifheit und auf feste, sich nicht lockernde Verbindung der Eisenteile Wert zu legen. Im vorliegenden Fall haben sich Eisenschienen von 6×17 mm für die senkrechten Teile und solche von 4×17 mm für die waagrechten Teile als ausreichend erwiesen. Die beiden unteren Ringe sind auf die senkrechten Stäbe fest aufgenietet. Der obere von beiden ist auf einer Seite offen und mit einem abschraubbaren Bogen versehen, damit die untere Flasche mit dem seitlichen Tubus eingesetzt und entnommen werden kann. Der oberste Ring wird mit drei durch aufgenietete Schienenstücke gebildeten Ösen auf das Gestell geschoben und mit Hilfe der Flügelschrauben in der gewünschten Höhe befestigt. Als Unterlage für die Flaschen dienen je drei Stücke von Schienen, die mit dem einen Ende auf dem obersten und untersten Ring festgenietet, mit dem anderen gegen die Mitte des Ringes zu umgebogen sind. Auf die so gebildeten waagrechten Arme und auf die oberen Enden der senkrechten Stäbe können zum Schutze der Flaschen Schlauchstücke geschoben werden.

Der Gasometer wird mit soviel Wasser beschickt, daß die untere Flasche vollständig vollaufen kann. Das einzufüllende Gas wird durch den einen Schenkel des Dreiweghahnes zugeführt, wäh-

[4] Bull. Soc. chim. France [3], **23**, 222 (1900).
[5] Chem.-Ztg., **29**, 219 (1905).
[6] Chem. Fabr., **2**, 328 (1929).


C
D
B
B
A
B
a
b
B
B

rend der andere natürlich mit dem übrigen Apparat verbunden bleiben kann. Schlauch a ist dabei geschlossen, b und c offen. Steht das Gas, wie bei der Entnahme aus einer Stahlflasche, unter Druck, so wird das Wasser einfach durch B und b in die obere Flasche hinaufgedrückt, während die Luft durch C und c entweicht. Dem Steig- und Fallrohr B mit dem Schlauchstück b wird eine Weite von etwa 10 mm, dem Entlüftungsrohr C und dem Schlauch c eine Weite von 4 bis 5 mm gegeben, während für das schräge Rohr A und für a eine geringere Weite genügt. Die Kautschukstopfen werden durch Drahtbindungen gesichert. Eine stürmische Zuleitung des Gases muß selbstverständlich vermieden werden. Als Sicherheitsvorkehrung könnte die Verwendung eines entsprechend dünnwandigen Schlauches zur Zuführung empfohlen werden, der sich bei starkem Überdruck selbst vom Hahn ablöst. Steht das Gas nicht unter hinreichendem Druck, so läßt sich die Einfüllung leicht durch gleichzeitiges Ansaugen am Schlauch c bewerkstelligen, wobei Rohr D vorübergehend oben geschlossen wird. Die Zuleitung des Gases wird rechtzeitig unterbrochen, um ein Entweichen durch das Rohr B zu vermeiden.

Werden die Schläuche b und c geschlossen, dafür a geöffnet, und durch den Dreiweghahn soviel Gas entweichen gelassen, daß in die obere Flasche Blasen aufsteigen, in die untere Wasser abzutropfen beginnt, so ist der gleichbleibende Druck hergestellt. Diese Einstellung ist meist auch nach längerem Stillstand erforderlich.

Eine Änderung des Druckes kann durch höhere oder tiefere Stellung der oberen Flasche und Austausch des Verbindungsschlauches vorgenommen werden. Ist eine rasche und öftere Umstellung erwünscht, so wird man ein längeres Schlauchstück einfügen, das den nötigen Spielraum gewährt.

Wie ersichtlich, kann das Eisengestell in jeder Werkstätte angefertigt und der Gasometer im übrigen leicht in jedem Laboratorium zusammengestellt werden. Auch die Handhabung ist, wenn man sich die Schließung und Öffnung der Kanäle zum Zwecke der Füllung und der Entleerung eingeprägt hat, durchaus einfach. Die Vorteile des gleichmäßigen Druckes machten sich in höchst eindringlicher Weise geltend, wenn bei gleichzeitig laufenden Versuchen zugleich ein gewöhnlicher Gasometer mit veränderlichem Druck in Verwendung genommen werden mußte.

Kleine mikrochemische Beiträge. IX[1].

Von

L. Rosenthaler.

Bern.

(Eingelangt am 13. Juli 1933.)

1. Kaliumperrhenat als Alkaloidfällungsmittel.

Von C. Agte und Mitarbeitern[2] ist festgestellt worden, daß Benzin und Veratrin als Perrhenate fällbar sind. Man konnte daraus schließen, daß es noch mehr schwerlösliche Alkaloidperrhenate gibt, und es war zu untersuchen, wie sich das im Handel befindliche Kaliumperrhenat als Alkaloidfällungsmittel verhält. Dabei hat sich gezeigt, daß Kaliumperrhenat zwar kein allgemeines Alkaloidfällungsmittel ist, daß es aber doch mit einer beschränkten Anzahl von Alkaloiden teils kristallinische, teils amorphe Fällungen gibt. Über die ersteren sei hier berichtet. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß ein Tropfen der wässerigen Lösung von ein wenig Alkaloidsalz oder dieses in festem Zustande auf den Objektträger mit einem Tropfen einer 1%igen Lösung des Kaliumperrhenats zusammengebracht wurde.

Akonitin: Stäbchen und Nadeln, auch in Sternen, Schnecken u. dgl. (Abb. 1).

Alypin: Doldenartig verzweigte Stäbe und verzweigte, gesägte Platten.

Berberin: Sterne und Büschel kleiner Nadeln.

Bruzin: Büschel von Nadeln, Spießen und Stäben (Abb. 2).

---

[1] Vorhergehende Mitteilung Mikrochemie, **XIII**, 83 (1933).

[2] Ztschr. anorg. Chem., **196**, 129 (1931).

Chinidin: Allmählich amorph, später Stäbe, sechseckige Täfelchen (selten), ferner strauchartige Gebilde und Büschel aus feinen Nadeln.

Diokain: Erst amorph, dann Rosetten und andere Aggregate aus zum Teil treppenförmig angeordneten Platten, szepterartigen Gebilden u. dgl. m. (Abb. 3).

Heroin: Rosetten aus mehreckigen Platten und Stäben.

Hydrastinin: Mehreckige, oft am Rande treppenartige Tafeln oder gekerbte Spieße (Abb. 4).

Pantokain: Rosetten aus Platten und Stäben oder Nadelbüschel (Abb. 5).

Strychnin: Allmählich Prismen mit schiefen Endflächen, zum Teil gekreuzt und in kleinen Sternen, auch Büschel und Sterne von Stäben, mit dem festen Hydrochlorid auch sargdeckelartige Prismen (Abb. 6).

2. Kristallfällungen mit alkalischer Oxychinolinlösung.

Das Oxychinolin, das seit seiner Einführung durch B. Berg in so mannigfacher Weise zur Bestimmung von Metallen Verwendung gefunden hat, ist bisher in der qualitativen Mikroanalyse noch nicht verwendet worden. Es mag deshalb hier über einige Versuche berichtet werden, in denen eine alkalische Oxychinolinlösung verwendet wurde[3]. Man kann damit in der Tat eine größere Zahl von Metallfällungen erhalten. Doch bieten die meisten von ihnen ungefähr dasselbe Bild: Nädelchen, die zu Drusen, Büscheln u. dgl. zusammentreten. Es seien deshalb nur einige Beobachtungen erwähnt, die vielleicht praktische Verwendung finden können. Unter den Erdalkalien überragt die Kalziumfällung (Nädelchen meist in Sternen) (Abb. 7) durch ihre Empfindlichkeit die des Bariums (Rosetten aus Federn, Stäbe, Skelette, treppen- und szepterartige Gebilde u. a.) und die des Strontiums (Nadeln und Spieße in mancherlei Aggregaten). Während die Grenzkonzentration für

[3] Eine 10%ige Lösung des Oxychinolins in 30%iger Essigsäure wurde mit soviel Kalilauge versetzt, daß der sich zunächst ausscheidende Niederschlag gelöst wird. Die Lösung muß — auch unter dem Mißerfolg — völlig klar sein. Wenn nötig, Filtration mit Kieselgur.

Kalziumazetat zwischen 1 : 10.000 und 1 : 20.000 gefunden wurde, liegt sie für Bariumazetat zwischen 1 : 500 und 1 : 750, für Strontiumnitrat zwischen 1 : 1000 und 1 : 2000,

Auch für Kupfersulfat und Bleiazetat wurde die Grenzkonzentration zwischen 1 : 10.000 und 1 : 20.000 gefunden.

Erwähnenswert sind noch folgende Fällungen:

Chromalaun 1 : 100 gibt zuerst amorphe Fällung, dann Büschel langer, feiner Nadeln, die wieder verschwinden können.

Nickel und Kadmium geben im Gegensatz zu fast allen anderen Metallen amorphe Fällungen.

Thallium gibt zunächst einen amorphen Niederschlag, der sich später zum Teil in aus Prismen bestehenden Kristallaggregate umwandelt.

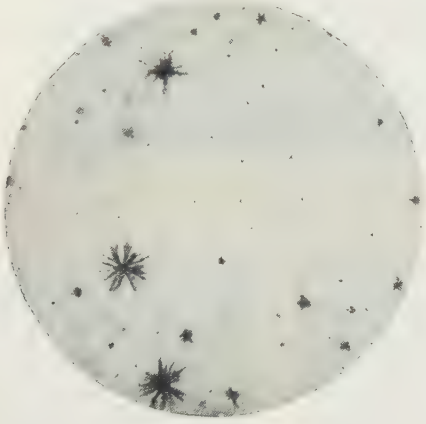


Abb. 7. Oxychinolin-Kalzium aus Berner Leitungswasser.

3. Über einen empfindlichen Nachweis von Rhodanid.

Der Nachweis von Rhodanid, der hier beschrieben werden soll, ist eine Kombination zweier bereits bekannter Reaktionen, der Oxydierbarkeit von CNP' zu Blausäure und der mikrochemische Nachweis der Blausäure als Silberzyanid nach Brunswick[4] und Melitzky-Koslowsky[5]. Man gibt in eine Glaskammer einen

[4] Sitzungsbericht Akad. Wissensch. Wien, Math.-Naturw. Kl., Abt. I, Bd. **130**. 383 (1931).

[5] Mikrochemie, **VII**, 94 (1929).

Tropfen der zu untersuchenden Lösung, einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure (letztere bei Gegenwart von Chlorid wie im Speichel) und ein wenig Kaliumpermanganat. Bedeckt man dann mit einem Deckglas, das an der Unterseite einen Tropfen der von den genannten Verfassern empfohlenen Silbernitrat-Methylenblau-Lösung trägt, so entstehen in, je nach der Konzentration der Rhodanidlösung, längerer oder kürzerer Zeit die blaugefärbten Kristalle des Silberzyanids. Grenzkonzentration etwa 1 : 100.000.

4. Über das Verhalten flüchtiger Amine gegen Ammoniakreagenzien.

Die Arbeit von F. Feigl[6] über den Nachweis von Ammoniumsalzen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen gibt Veranlassung, darauf hinzuweisen, daß sich flüchtige Amine in solchen Reaktionen vielfach wie Ammoniak verhalten. Monomethylamin, Dimethyl- und Trimethylamin geben, wie vorauszusehen war und wie nochmals festgestellt wurde, sämtliche von F. Feigl beschriebenen Reaktionen mit Ausnahme der Niederschlagsbildung mit Nessler'schem Reagens.

[6] Mikrochemie, **XIII**, 129 (1933).

Abb. 1. Akonitin-Perrhenat.

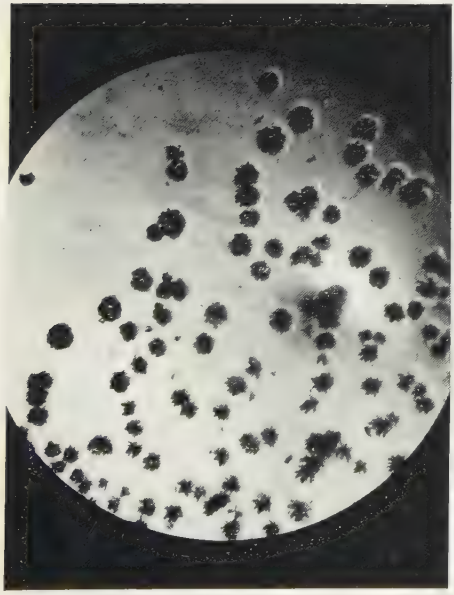


Abb. 2. Bruzin-Perrhenat.

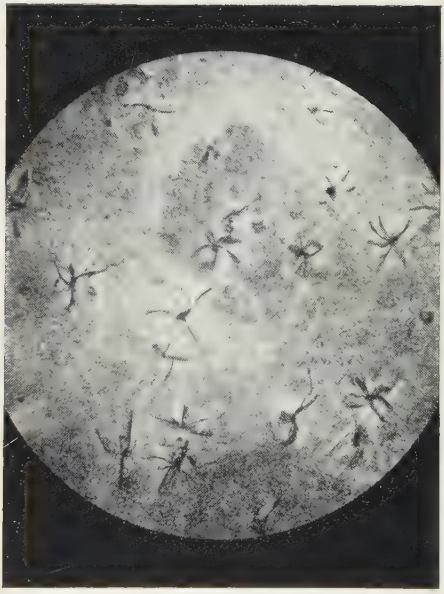


Abb. 3. Diocain-Perrhenat.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Abb. 4. Hydrastinin-Perrhenat.

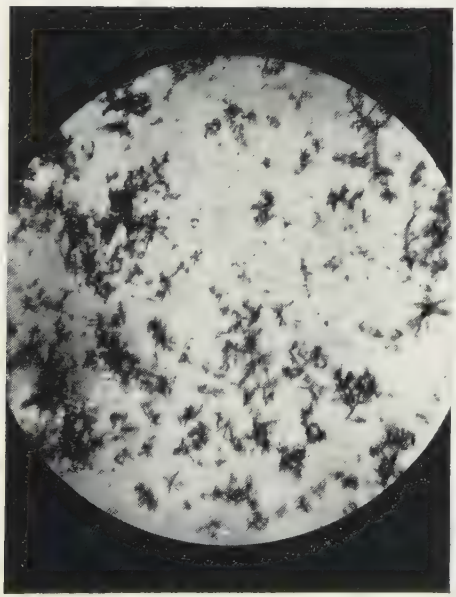


Abb. 5. Pantocain-Perrhenat.

Abb. 6. Strychin-Perrhenat.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Sammelreferat.

Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber.

Von

Friedrich Cucuel.

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe, Vorstand Prof. Dr. A. Stock.

(Eingelangt am 25. Mai 1933.)

Da die Literatur über Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber in den letzten Jahren außerordentlich angewachsen ist, schien es wünschenswert, die bis jetzt veröffentlichten Arbeiten in einem Sammelreferat zusammenzufassen und, soweit persönliche Erfahrung des Verfassers vorliegt, kritisch zu behandeln. Bei den meisten älteren Verfahren wird eine kurze Charakterisierung genügen müssen. Dagegen werde ich über das von A. Stock und Mitarbeitern ausgearbeitete mikrometrische Verfahren[1], das sich im hiesigen Laboratorium und anderwärts bei Hunderten von Analysen als zuverlässig bewährt hat, ausführlicher berichten.

I. Qualitativer Nachweis.

1. Die Amalgamprobe.

Die Amalgamprobe, bei der das Quecksilber aus seinen Salzen auf einem polierten Kupfer- oder Goldblech abgeschieden wird und dort helles Amalgam bildet, wurde zuerst von J. Smithon[2] zum Nachweis kleiner Mengen Quecksilber benutzt. Auf ein Goldblech wird ein Tropfen der Lösung und ein Stück Zinn gebracht; das Quecksilber scheidet sich auf dem Goldblech ab und erzeugt einen

[1] A. Stock und H. Lux, Ztschr. angew. Chem., **44**, 200 (1931); A. Stock, H. Lux, F. Cucuel und H. Köhle, ebenda, **46**, 62 (1933); A. Stock, F. Cucuel und H. Köhle, ebenda, **46**, 187 (1933).

[2] Ann. Chim. Phys., **21**, 97 (1822).

charakteristischen, weißen Amalgamflecken. Das Verfahren, das unter dem Namen „SMITHON'sches Element" um die Mitte des letzten Jahrhunderts bekannt war, hat jedoch verschiedene Nachteile. Ein Teil des Quecksilbers wird auch auf dem Zinn abgeschieden (F. C. SCHNEIDER[3]). Das Verfahren kann irreführen, da sämtliche Elemente, die edler als Zinn sind, also z. B. Antimon, Arsen und Silber, auch eine Weißfärbung des Goldes bewirken können (ORFILA[4], J. LEFORT[5]). Zu sicheren Ergebnissen führt die Amalgamprobe mit einem Kupferblech. MORGAN[6] bringt auf ein Kupferblech einen Tropfen der Lösung mit einem Überschuß von Kaliumjodid; das bei der Reduktion des Quecksilberjodids gebildete freie Jod beeinträchtigt das Entstehen eines schönen Amalgamfleckens. G. GUTZEI[7] scheidet das Quecksilber in salpetersaurer Lösung ab unter Berühren von Tropfen und Kupferblech mit einem Silberdraht; die Verwendung eines Silberdrahtes ist nicht zu empfehlen, da dieser auch einen Teil des Quecksilbers aufnimmt. OVERBECK[8] versuchte, durch Elektrolyse an einem Golddraht das Quecksilber abzuscheiden und an der Bleichung des Golddrahtes nachzuweisen. Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen haben H. S. BOOTH und N. SCHREIBER[9] ein elektrolytisches Verfahren ausgearbeitet. Auf einem Objektträger wird ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung zwischen einer Kupferkathode und einer Platinanode (beide auf den Objektträger aufgekittet) der Elektrolyse unterzogen. Bei Gegenwart aller Elemente, die edler als Aluminium sind, erhält man jedoch bei der Elektrolyse auch Metallbeschläge, die unter Umständen nicht von einem Quecksilberbeschlag zu unterscheiden sind. Deshalb ist die elektrolytische Abscheidung für die Amalgamprobe nicht zu empfehlen.

Für den Nachweis von Quecksilbermengen unter 3 γ kommt die Amalgamprobe nicht in Betracht; als Tüpfelverfahren kann sie gute Dienste leisten, wenn man folgendermaßen vorgeht: Auf ein blank-

---

[3] Berichte der Wiener Akademie, **40**, 239 (1860); J.-B. **1860**, 663.
[4] Ann. Chim. Phys., **41**, 92 (1829); J.-B. **1831**, 160.
[5] Compt. rend. Acad. Sciences, **90**, 141 (1880); C.-B., **1880**, 104.
[6] Chem. Gaz., **1852**, 158; Pharmac. Journ. (3), **21**, 299 (1852); J.-B. **1852**, 741.
[7] Helv. chim. Acta, **12**, 714 und 838 (1929).
[8] Arch. Pharmaz., **109**, 9 (1862); Ztschr. analyt. Chem., **1**, 393 (1868).
[9] Journ. Amer. chem. Soc., **47**, 2625 (1925); C.-B., **1926**, I, 987.

poliertes Kupferblech (mit verdünnter Salpetersäure von Oxyd befreit, mit Wasser und Alkohol abgespült und getrocknet) bringt man einen Tropfen der salzsauren Lösung. Die Empfindlichkeitsgrenze ist 3 γ (1 : 1000). Die Probe ist in Gegenwart von allen anderen Elementen, auch des Silbers, das durch die Salzsäure ausgefällt ist, ausführbar.

2. Aluminiumprobe[10].

Die Reaktion von Aluminium mit Wasser wird durch Spuren von Quecksilber außerordentlich beschleunigt. Werden geringe Mengen Quecksilber als Salz mit einem Tropfen Wasser auf ein sorgfältig mit Sandpapier und Alkohol gereinigtes Aluminiumblech gebracht, so entsteht nach dem Eintrocknen ein flockiger Auswuchs von Aluminiumoxyd. Das Verfahren ist nicht sehr empfindlich. Elektrolytisch scheiden E. Schmidt und E. Tornow[11] das Quecksilber an einem Aluminiumdraht ab; schon bei 1 γ Quecksilber tritt nach ihren Angaben Oxydbildung ein.

3. Die Drahtmethode.

Die Fehlermöglichkeiten des Smithon'schen Elementes wurden schon sehr bald nach dessen Entdeckung bekannt und führten dazu, nach der Abscheidung das Quecksilber durch Destillieren abzutrennen und durch besondere Methoden zu identifizieren.

Für die Abscheidung kommen drei Verfahren in Betracht:

1. Die Abscheidung an einem Kupferdraht,
2. mit Hilfe sogenannter Elemente,
3. auf elektrolytischem Wege.

Die allgemeinste Anwendung hat das erste Verfahren gefunden, z. B. bei den Methoden von C. Stich[12], C. Zenghelis[13], R. Stry-

[10] Die Literatur zur Aluminiumprobe: N. Tarugi, Gazz. chim. Ital., **34**, II, 486 (1905); C.-B., **1905**, I, 757; C. Reichard, Pharmaz. Zentralhalle, **48**, 103 (1907), und **51**, 443 (1910); C.-B., **1907**, I, 1017, und **1910**, II, 418; St. Minovici und E. Grozea, Bull. de l'Acad. Roum., **4**, 227 (1916); C.-B., **1916**, I, 527; Buletinul de Chimie, **18**, 3 (1916); C.-B., **1916**, II, 109; P. Bräuer, Ztschr. f. phys. chem. Unterricht, **30**, 36 (1917); C.-B., **1917**, I, 1032.

[11] Chem.-Ztg., **56**, 187 und 206 (1932); siehe auch H. Schmidt-Hebbel, Pharmaz. Zentralhalle, **14**, 83 (1933); C.-B., **1933**, I, 2473.

[12] Pharm.-Ztg., **54**, 833 und 987 (1909); C.-B., **1909**, II, 2039.

[13] Ztschr. analyt. Chem., **43**, 544 (1904).

zowsky[14] und F. Emich[15]. Durch die Anwesenheit anderer Elemente wird der Nachweis nicht gestört; leider geht die Abscheidung infolge des geringen Potentialunterschiedes langsam und unvollkommen vonstatten. In dieser Hinsicht wirken die „Elemente" besser. So verwendete van den Broek[16], sogar bei größeren Flüssigkeitsmengen mit Erfolg, einen Golddraht, der mit einem Streifen von Zinnfolie umwickelt war (Smithon'sches Element). Mayençon und Bergeret[17] benutzten einen Eisendraht mit Platinspitze, D. Vitali[18] ein Eisen-Gold-Element. Die Abscheidung ist wegen des auftretenden großen Potentialunterschiedes zwischen Fe, bezw. Sn und Hg·· vollständiger als mit Cu; sie findet jedoch nicht nur an dem edleren Metall statt, sondern auch an dem Zinn oder Eisen, so daß man also mit beiden Drähten die Destillation vornehmen muß (F. C. Schneider[19]). Die Ausfällung geht ganz besonders rasch und vollständig nach einem für quantitative Zwecke ausgearbeiteten Verfahren von J. Bodnár und E. Szép[20]. In die zu untersuchende Lösung (für qualitative Zwecke bis zu 20 ccm) wird nach Zusatz von etwas Kupfersulfat ein Eisendraht gebracht. Das Kupfer scheidet sich mit dem Quecksilber in kurzer Zeit auf dem Eisendraht ab. Die Methode ist nur in Abwesenheit der Metalle, die edler als Eisen sind, ausführbar. Bei größeren Mengen Flüssigkeit (mehr als 20 ccm) wird man die umständliche elektrolytische Abscheidung nicht umgehen können (ältere Methoden von F. C. Schneider[19] und C. H. Wolf[21]). Über die ganz besonderen Schwierigkeiten, die bei der Untersuchung größerer Flüssigkeitsmengen auftreten, wird in dem Abschnitt über Harn- und Stuhlanalysen berichtet werden.

Für den Nachweis des Quecksilbers nach der Abscheidung wurden zahlreiche Vorschläge gemacht. Ein Teil dieser Vorschläge be-

[14] Pharm. Post, **37**, 753 (1904), und Chem.-Ztg., **36**, 1237 (1912).

[15] Ztschr. analyt. Chem., **54**, 500 (1915).

[16] Nederlandsch Lancet (3), **III**, 159 (1853—54); Journ. f. prakt. Ch., **86**, 245 (1862); C.-B., **1862**, 636.

[17] Ztschr. analyt. Chem., **13**, 103 (1874).

[18] Chem.-Ztg., **20**, 517 (1896).

[19] Ber. d. Wiener Akademie, **40**, 239 (1860).

[20] Magy. orv. Arch., **30**, 187 (1929); Biochem. Ztschr., **205**, 219 (1929).

[21] Rep. anal. Ch., **3**, 114 (1883); D. Med. Wochenschr., **1886**, Nr. 15; C.-B., **1883**, 630 und 1886, 540.

ruht auf der Eigenschaft des Quecksilberdampfes, edlere Metalle aus ihren Verbindungen zu verdrängen. Nach BYASSON[22] wird das auf Goldblech abgeschiedene Quecksilber in einem Röhrchen so abdestilliert, daß der Quecksilberdampf mit einem am oberen Ende des Röhrchens befindlichen Papierstreifen, der mit Gold- und Platinchlorid getränkt ist, in Berührung kommt. Das Papier wird durch reduziertes Gold und Platin geschwärzt, wenn der Draht Quecksilber enthielt. E. BRUGNATELLI[23] erhitzt Kupferpulver, an dem er das Quecksilber abgeschieden hat, in einer bedeckten Porzellanschale mit Tonscherben, die mit Goldchlorid imprägniert sind. MERGET[24], C. SIGALAS[25] und G. VITTE[26] wickeln den das Quecksilber enthaltenden Kupferdraht in Silbernitratpapier ein. Das am Kupferdraht abgeschiedene Quecksilber verdampft bei gewöhnlicher Temperatur und verursacht eine Silberausscheidung. Da alle diese Papiere nicht haltbar sind, sondern frisch hergestellt sein müssen, haben sich die Verfahren, die teilweise auch nicht genügend empfindlich sind, nicht durchsetzen können. Ähnlich ging es dem Vorschlag von R. BIEWEND[27], das am Kupferdraht abgeschiedene Quecksilber abzudestillieren, mit einem Goldblech aufzufangen und es dort an der Bleichung des Goldes zu erkennen. E. TEUBNER[28] versuchte die Methode von A. ESCHKA[29] für den Nachweis geringer Mengen Quecksilber umzugestalten. Die trockene Substanz wird dabei mit Eisenfeilspänen gemischt in einem Porzellantiegel mit Golddeckel erhitzt. JORDAN[30] empfiehlt zur Untersuchung kleiner Quecksilbermengen in festen Substanzen, diese mit Eisenfeilspänen in einem Probierröhrchen mit einem konvexen Golddeckel zu erhitzen.

---

[22] Journal de l'anatomie et de physiologie, **1872**.

[23] Gazz. chim. Ital., **19**, 418 (1889); La riforma medica, **1889**, 824; Ztschr. analyt. Chem., **28**, 752 (1889).

[24] Bull. Soc. Pharm. Bordeaux (5), **19**, 444 (1889); C.-B., **1889**, II, 62.

[25] Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **38**, 52 (1912); Ztschr. analyt. Chem., **51**, 536 (1912).

[26] Bull. Soc. Chim. biol., **12**, 510 (1930); C.-B., **1930**, II, 1106.

[27] Pol. J., **239**, 301 (1881); C.-B., **1881**, 216.

[28] Oest. Z., **27**, 423 (1879), und **29**, 675 (1881); siehe auch ebenda, **34**, 109 (1886); C.-B., **1879**, 680; **1882**, 233, und **1886**, 251.

[29] Oest. Z., **20**, 67 (1872); Ztschr. analyt. Chem., **11**, 344 (1872).

[30] Jahrb. d. Chem. u. Phys., **3**, 339 (1829).

Am empfindlichsten ist die Kügelchen- und Jodprobe. Durch Erhitzen des zur Abscheidung verwendeten Drahtes in einem Glasröhrchen, das, wie aus Abb. 1 ersichtlich, vorbereitet ist, wird das Quecksilber in die Kapillare getrieben und dort meist in Gestalt

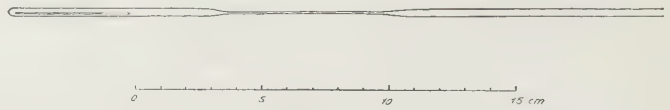


Abb. 1.

kleiner Kügelchen niedergeschlagen. Diese Kügelchen sind sehr schön mit der Lupe zu sehen und mit nichts anderem zu verwechseln. Durch Jod können die Kügelchen in leuchtend rotes Quecksilberjodid übergeführt werden. Die Jodprobe wurde zuerst von LASSAIGNE[31], später von P. JANNASCH[32], C. STICH[12], C. ZENGHELIS[13], R. STRYZOWSKY[14] und F. EMICH[15] beschrieben.

Es soll die Beschreibung der Drahtmethode folgen, wie man sie auf Grund der neuesten Erfahrungen vornehmen würde. Hat man eine Lösung, die neben Quecksilber verschiedene andere Metalle, die edler als Eisen sind, enthalten kann, so wird man versuchen, zuerst am Eisendraht abzuscheiden. Entsteht dabei eine schwammige Abscheidung von Blei, Zinn oder anderen Metallen, so muß man trotz der oben beschriebenen Nachteile am Kupferdraht abscheiden. Von Bedeutung ist bei der Abscheidung die Flüssigkeitsmenge, in der das Quecksilber enthalten ist. Eindampfen wie bei anderen Metallen kann man eine Quecksilberlösung nur unter großen Verlusten an Quecksilber.

1. Abscheidung am Eisendraht: Die Lösung, deren Volumen bis 20 ccm betragen darf, wird in einem Röhrchen mit 3 bis 10 Tropfen einer 0,5%igen Kupfersulfatlösung und etwas Kaliumchlorid versetzt. Man stellt dann einen sorgsam ausgeglühten und mit Sandpapier gereinigten Eisendraht von etwa 10 cm Länge in die Lösung und rührt mit ihm solange um, bis der Draht eine schöne kupferrote Farbe erhalten hat (bei 0,1 ccm nach 2, bei 20 ccm nach 20 Minuten). Das Stück des Drahtes, an dem das Quecksilber abgeschieden ist, wird in destilliertem Wasser

[31] J. chim. méd., (3), **VIII**, 490 (1852); J.-B. **1852**, 741.
[32] Ztschr. anorgan. Chem., **12**, 143 (1896).

gespült, abgeschnitten und in einer PETRI-Schale über Calciumchlorid[33] getrocknet. Das untere Stück, das nachher der Destillation unterzogen wird, darf nur mit der Pinzette berührt werden.

2. Abscheiden am Kupferdraht bei 0,1 ccm Lösung: Die Lösung wird in ein Gläschen von 6 cm Länge und 1.5 cm innerem Durchmesser gebracht. In die Lösung stellt man einen sorgsam ausgeglühten und mit Sandpapier gereinigten Kupferdraht von etwa 10 cm Länge und rührt mit ihm die Lösung etwa fünf Minuten um. Das Stück des Drahtes, an dem das Quecksilber abgeschieden ist, wird mit destilliertem Wasser abgespült, abgeschnitten und über Chlorcalcium getrocknet.

3. Abscheidung am Kupferdraht bei 0,1 bis 20 ccm Lösung: Die Lösung wird in einem 20-ccm-ERLENMEYER-Kolben mit festem Ammoniumoxalat versetzt. Man bringt in die Lösung einen etwa 3 bis 6 cm langen, wie oben gereinigten Kupferdraht, so daß er von der Flüssigkeit überdeckt wird. Nach zwölf Stunden nimmt man den Draht mit der Pinzette heraus, spült ihn in destilliertem Wasser und trocknet über Chlorcalcium.

4. Destillation: Ein Röhrchen von 2 mm Weite und 20 cm Länge wird 10 cm vom linken Ende zu einer nicht zu dünnwandigen Kapillare von 5 bis 6 cm Länge und 0,3 bis 1 mm Weite ausgezogen (siehe Abb. 1). Der Draht wird von links eingeschoben und um die Kapillare ein Stück nassen Filterpapiers gewickelt. Das Röhrchen wird in einer kleinen Gebläseflamme 2 cm links vom Ende abgeschmolzen und dann von links beginnend so erhitzt, daß das Rohr bis zur Kapillare zusammenfällt und der Draht vollständig eingeschmolzen wird. Die Kapillare wird 1 cm links vom Filterpapier entfernt abgeschmolzen.

5. Kügelchenprobe: Das überdestillierte Quecksilber ist meistens ohne weiteres unter der Lupe zu sehen. Bei ganz kleinen Mengen wird in das Röhrchen Alkohol gebracht und mit der Handzentrifuge zentrifugiert. Empfindlichkeit: 0,1 γ in einer Verdünnung von $1 : 10^6$ bis 10^8 (0,01 γ bei besonderer Reinigung der Röhrchen, wie sie bei der Besprechung der Drahtmethode als quantitatives Verfahren beschrieben wird).

[33] Phosphorpentoxyd ist zu vermeiden, da es sehr oft leicht sublimierende Verunreinigungen an den Draht abgibt. Auch das Trocknen mit Alkohol und Äther wirkt ungünstig.

6. Jodprobe: Die Kapillare mit dem abdestillierten Quecksilber wird links und rechts von der Kühlstelle abgeschnitten, einige Zeit in eine PETRI-Schale mit Chlorcalcium[34] und dann in ein Wägegläschen neben einen Jodkristall gelegt. Nach einiger Zeit ist das Quecksilber in Jodid übergeführt und unter dem Mikroskop in Form leuchtend roter Kristalle sichtbar.

4. Kristallfällungen.

a) Zweiwertiges Quecksilber.

1. F. BEHRENS[35] führte die von P. T. CLEVE[36] entdeckte Doppelsalzbildung von $Hg(CNS)_2$ und $Co(CNS)_2$ in die mikrochemische Praxis ein. Es ist die empfindlichste und beste Reaktion auf dem Objektträger. Man dampft die zu prüfende Substanz auf dem Objektträger mit wenig Salpetersäure ein und befeuchtet mit einer sehr kleinen Menge Kobaltazetat- und Ammoniumrhodanidlösung. Es entstehen sehr schöne, dunkelblaue Kristalle von $Hg\,[Co(CNS)_4]$. Genauere Angaben findet man bei EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, S. 144. A. DE SWEEMER[37] führt die Reaktion mit Kobaltrhodanid anstatt mit Ammoniumrhodanid und Kobaltazetat aus. Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion 0,04 γ [K] 1 : 14000.

2. Quecksilber-II-salzlösungen geben mit Kaliumjodid einen Niederschlag, dessen Farbe langsam von Gelb in Rot übergeht (bei auffallendem Licht sehr schön unter dem Mikroskop zu beobachten). Die Reaktion ist zwar sehr charakteristisch, es ist jedoch sehr schwierig, den Niederschlag zu erhalten, da HgJ_2 im Überschuß sowohl von KJ als auch von $HgCl_2$ löslich ist (N. SCHOORL[38]). P. ARTMANN[39] schlug deshalb vor, als Fällungsmittel Kupfer-I-Quecksilber-I-jodid ($Cu_2[HgJ_4]$) zu verwenden:

$$Cu_2[HgJ_4] + HgCl_2 \rightarrow 2\,CuCl + 2\,HgJ_2$$

---

[34] Bei Gegenwart eines Wasserringes in der Kapillare geht das HgJ_2 in Lösung; die Empfindlichkeit der Jodprobe wird dadurch herabgesetzt.

[35] Ztschr. analyt. Chem., **30**, 151 (1891).

[36] J. f. prakt. Ch., **91**, 227 (1864).

[37] Mikrochemie, **XII**, 23 (1932); Anwendung der Kobaltrhodanidreaktion zum Nachweis von Quecksilber bei Vergiftungen: F. BÜLL, Biochem. Ztschr., **230**, 299 (1931).

[38] Ztschr. analyt. Chem., **47**, 218 (1908).

[39] Ztschr. analyt. Chem., **60**, 81 (1921).

Artmann selber macht auf Nebenreaktionen aufmerksam, die den Nachweis stören können, z. B.

$$Cu^{\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + Hg^{\cdot}$$
$$2\,Cu^{\cdot} + Hg^{\cdot\cdot} \rightarrow 2\,Cu^{\cdot\cdot} + Hg$$

Sehr geschickt überwindet G. Denigès[40] die Schwierigkeiten des Quecksilberjodidnachweises, indem er als Fällungsmittel Kalium-Quecksilber-II-jodid ($K_2[HgJ_4]$)[41] verwendet:

$$HgCl_2 + K_2HgJ_4 \rightarrow 2\,HgJ_2 + 2\,KCl.$$

Durch ein Mol $HgCl_2$ werden zwei Mole HgJ_2 ausgefällt, was natürlich sehr günstig wirkt[42].

Empfindlichkeit der Reaktion: 0,075 γ.

3. Die Reaktion von Zinn-II-chlorid mit Quecksilber-II-salzen ist zwar sehr empfindlich, ist jedoch für mikroskopischen Gebrauch weniger zu empfehlen, da das Kalomel sehr feinkörnig ausfällt. M. Górski[43] macht besonders auf die Schwierigkeiten aufmerksam, die dadurch entstehen, daß sich Zinn-II-chloridlösungen sehr leicht von selbst durch Ausscheidung von Zinn-IV-oxyd trüben.

Empfindlichkeit der Reaktion: 0,25 γ.

4. Außer diesen drei allgemein erprobten Reaktionen sind noch viele andere beschrieben worden. So wurde die Doppelsalzbildung von $HgCl_2$ mit CsCl zum Nachweis geringer Mengen Quecksilber verwandt[44]. Die Reaktion ist nur mit 0,1%igen Quecksilbersalzlösungen ausführbar. J. Korenmann hat Urotropin, Chinolin und Pikrinsäure auf ihre Brauchbarkeit als Reagens auf geringe

[40] Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **68**, 207 (1930); C.-B., **1931**, II, 1168.

[41] Zur Herstellung des Reagens versetzt Denigès so lange $HgCl_2$-Lösung mit Kaliumjodid, bis ein bleibender Niederschlag von Quecksilberjodid entsteht, der mit Talk abfiltriert wird.

[42] Über die Umkehr der Nessler'schen Reaktion zum Nachweis kleiner Mengen Quecksilber:

J. Klein, Arch. f. Pharm., **27**, 73 (1889); C.-B., **1889**, I, 392.

G. Denigès, Chem.-Ztg., **20**, 70 (1896).

W. C. Moore, Journ. Amer. chem. Soc., **33**, 1119 (1910).

[43] Ztschr. anorgan. Chem., **81**, 315 (1913).

[44] J. Vermande, Pharmac. Weekbl., **55**, 1131 (1918); C.-B., **1918**, II, 662; E. Chamot, Elementary Chemical microskopy, New York 1916; H. Ducloux, Mikrochemie, **II**, 108 (1924).

Mengen Quecksilber geprüft. Urotropin[45] gibt mit Quecksilber-II-chlorid schöne Kristalle (Empfindlichkeitsgrenze 6 γ), Chinolin[46] bildet mit Quecksilber-II-salzen, jedoch auch mit den meisten anderen Schwermetallsalzen schwerlösliche Niederschläge, Pikrinsäure[47] schöne gelbe Nädelchen (Empfindlichkeit 0,15 γ). P. Ray und P. Sarkar[48] beschreiben die Einwirkung von Urotropin und Kaliumjodid auf Quecksilbersalze unter Bildung von $2\,HgHJ_3$, $3\,C_6H_{12}N_4$ (Empfindlichkeit 0,035 γ).

b) Einwertiges Quecksilber.

1. Salzsäure gibt mit stark verdünnter Quecksilber-I-salzlösung feine Nädelchen von Kalomel, die kurz nach dem Entstehen zu winzigen Körnchen von quadratischem Querschnitt zerfallen. Durch Ammoniak tritt Schwärzung ein. Empfindlichkeitsgrenze 0,2 γ.

2. Kaliumbichromat erzeugt einen feuerroten, pulvrigen Niederschlag, der sich gewöhnlich in kreuzförmige, rote Kristalle umwandelt.

3. Sublimation: Nach einem Vorschlag von N. Schoorl[38] feuchtet man die zu prüfende Substanz mit Sodalösung an, wäscht mit Wasser aus, trocknet und sublimiert gegen einen zweiten kalten Objektträger. Das sublimierte Quecksilber wird mit einem Platindraht zusammengerieben und unter dem Mikroskop betrachtet. Empfindlichkeitsgrenze 10 γ. Quecksilber-II-salze geben beim Destillieren auf dem Objektträger kein metallisches Quecksilber, da die dabei erreichte Temperatur nicht zur Zersetzung von HgO genügt[49].

---

[45] Pharmaz. Zentralhalle, **70**, 1 (1929); C.-B., **1929**, I, 1970.

[46] Pharmaz. Zentralhalle, **71**, 769 (1930); C.-B., **1931**, I, 318.

[47] Journ. Chem. Ind., **8**, 276 (1931); C.-B., **1931**, II, 281; während des Druckes dieses Sammelreferates erschien eine Veröffentlichung von J. Korenmann über den Quecksilbernachweis mit $K_2Co_2O_7$ und Pyridin (Pharmaz. Zentralhalle, **71**, 54 [1933]; C.-B., **1933**, I, 2146).

[48] J. C. S., **390** (1921), und Mikrochemie, Emich-Festschr., **1930**, 243; siehe auch Cole, Philippine Journ. of Science, **22**, 631 (1923).

[49] A. Mayrhofer hat das Sublimieren auf Objektträgern als Verfahren zur Prüfung der pharmazeutisch verwendeten Quecksilberpräparate ausgearbeitet (Ztschr. d. Allg. österr. Apotheker-Vereins, **56**, [1918], 297, 303, 341).

5. *Tüpfelanalysen.*

1. Die von S. Ruhemann und S. Skinner[50] entdeckte, von P. Cazeneuve[51] eingehend untersuchte Violettfärbung von Diphenylcarbazid mit Quecksilbersalzen wurde von F. Feigl[52] als Tüpfelnachweis ausgearbeitet. Da es nicht das Carbazid ist, das mit Quecksilber die blaue Verbindung liefert, sondern das aus jenem schon an der Luft durch Oxydation leicht entstehende Diphenylcarbazon, $CO(NH.NH.C_6H_5)(N.N.C_6H_5)$, verwendet man besser von vornherein das Diphenylcarbazon, das im Handel käuflich zu erhalten ist. Auf Filtrierpapier, das mit alkoholischer Diphenylcarbazonlösung imprägniert ist, wird ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung gebracht. Quecksilber-I- und Quecksilber-II-salze geben einen violetten Flecken. Nur die Quecksilber-II-Diphenylcarbazonverbindung ist in Benzol löslich. Bringt man einen Tropfen Benzol in einer Kapillare auf einen Flecken, der aus Quecksilber-II-salz entstanden ist, so kann man ihn verbreitern und entfernen. Bei einem Quecksilber-I-salzflecken gelingt dies nicht. Diese Reaktion eignet sich zur Unterscheidung von einwertigem und zweiwertigem Quecksilber. Chlorionen schwächen die Färbung. Diphenylcarbazid gibt außer mit Quecksilber auch mit Kupfer, Cadmium, Silber, Blei, Nickel, Kobalt, Mangan, Magnesium, Chrom und Eisen Färbungen. Auch in kleinen Mengen stören den Nachweis des Quecksilbers Kupfer (violette Farbe), Eisen (rosa), Chrom (violett).

Empfindlichkeit der Reaktion: $1{,}0\,\gamma$ [T] 1 : 100000.

2. W. Parri[53] und H. Fischer[54] empfehlen, anstatt Diphenylcarbazon das Diphenylthiocarbazon zu verwenden, das mit Quecksilber eine orangerote Färbung gibt. Außer mit Queck-

[50] Journ. chem. Soc. London, **53**, 550 (1888).

[51] Compt. rend. Acad. Sciences, **130**, 1478 u. 1561 (1900), und Compt. rend Acad. Sciences, **131**, 346 (1900).

[52] F. Feigl, Mikrochemie, **I**, 12 (1923); F. Feigl und F. Neuber, Ztschr. analyt. Chem., **62**, 369 (1923); F. Feigl und A. F. Lederer, Monatsh. Chem., **45**, 115 (1924).

[53] Giorn. Farm. Chim., **73**, 207 (1924); C.-B., **1924**, II, 2683.

[54] Wissensch. Veröffentlichungen d. Siemens-Konzerns, **4**, 158 (1925), **6**, 147 (1928), und **10**, 99 (1931); C.-B., **1926**, II, 620; Ztschr. angew. Chem., **42**, 1025 (1929); siehe auch H. Wölbling und B. Steiger. Ztschr. angew. Chem., **46**, 249 (1933).

silber erhält man jedoch eine rote Färbung auch mit Cadmium, Zink und Silber. Die Tüpfelreaktionen von Quecksilber mit Diphenylcarbazon und Diphenylthiocarbazon haben also beide den Nachteil, daß sie durch andere Schwermetalle gestört werden. Vor dem eigentlichen Nachweis muß man also eine schwierige und langwierige Trennung vornehmen.

3. Dagegen gelang es N. und J. TANANAEFF[55], Tüpfelreaktionen zu finden, die durch keine anderen Elemente, Silber allein ausgenommen, gestört werden. Bringt man auf ein Stück Filtrierpapier einen Tropfen Quecksilber-II-salzlösung und ein geeignetes Reduktionsmittel, so entsteht ein schwarzer Flecken von ausgeschiedenem metallischen Quecksilber. Diese Reaktion läßt sich bei Anwendung von 1. Zinnchlorür und Anilin oder 2. Mangannitrat und Natronlauge oder 3. Natriumnitrit als Reduktionsmittel in Gegenwart aller anderen Elemente, mit Ausnahme des Silbers, das man leicht vorher als Chlorid ausfällen kann, in eindeutiger Weise ausführen. Empfindlichkeit: 0,2 γ in 0,002 ccm Lösung.

Quecksilber-I-salz wird mit Salzsäure und Ammoniak nachgewiesen. Man bringt auf ein Filtrierpapier einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung und berührt mit der Spitze einer Kapillare, die soviel Salzsäure enthält, wie sie eben aufsaugen kann: alle Metallsalze mit Ausnahme von HgCl, $PbCl_2$ und AgCl werden nach außen ausgewaschen. Feuchtet man dann mit Ammoniak an, so kann eine Schwärzung nur durch einwertiges Quecksilber verursacht sein.

4. Nachweis mit dem Kupferblech (siehe oben).

5. Auch die Quecksilberjodidreaktion läßt sich als Tüpfelreaktion verwenden[56]. G. DENIGÈS empfiehlt für die Tüpfelanalyse das Kaliumquecksilber-II-jodid (siehe oben).

6. Dimethylaminobenzylidenrhodanammin gibt mit Quecksilbersalz und Natriumazetat eine rote Färbung. Der Nachweis wird zweckmäßigerweise auf einer Tüpfelplatte vorgenommen[57].

---

[55] N. TANANAEFF, Ztschr. anorgan. Chem., **133**, 372 (1924), und **140**, 320 (1924); N. und J. TANANAEFF, ebenda, **170**, 113 (1928), und Ukrain. Chem. Journal, **5**, 63 (1930); C.-B., **1930**, II, 1581.

[56] P. N. VAN ECK, Pharmac. Weekbl., **62**, 365 (1925); C.-B., **1925**, II, 76.

[57] K. HELLER und P. KRUMHOLZ, Mikrochemie, **VII**, 214 (1929).

7. G. Gutzeit[58] benützt zum Nachweis von Quecksilber Galläpfelextrakt, der mit Quecksilbersalz einen gelb-roten Niederschlag gibt, und Zinkpurpurat, das eine Violettfärbung erzeugt.

6. Fadenanalysen.

Die von F. Emich[59] ausgearbeitete Fadenanalyse läßt sich mit Vorteil zum Nachweis von Quecksilber verwenden. Quecksilber-I-salzlösungen werden auf dem Baumwollfaden entweder mit Salzsäure und Ammoniak oder mit Ammoniumsulfid geräuchert. Die Schwarzfärbung ist noch bei 0,008 γ Quecksilber zu erkennen. Neutrale Quecksilber-II-salzlösung gibt am Sulfidfaden (Baumwollfaden abwechselnd in Lösungen von Zinksulfat und Natriumsulfid getaucht, abgepreßt und getrocknet) eine gelbe Färbung, die durch fünfzehnfach verdünnte Salpetersäure erst nach längerer Zeit verändert wird. Schwefelammon färbt den gelben Teil sofort schwarz. Empfindlichkeit 0,008 γ.

7. Spektralanalytischer Nachweis.

Die Spektralanalyse zum Nachweis geringer Mengen Quecksilber zu verwenden, wurde in den letzten Jahren versucht. K. Browning[60] scheidet das Quecksilber elektrolytisch an einem Golddraht ab und bringt es zur spektroskopischen Untersuchung in einer Dupré-Röhre bei 200° zum Verdampfen. Naoum[61] beschreibt eine Röhre, in der er die zu untersuchende Substanz im Vakuum erhitzt. In üblicher Weise werden dann mit Hilfe zweier Elektroden durch Anlegen des Sekundärstromes eines Induktoriums die Quecksilberdämpfe zum Leuchten gebracht und spektroskopisch untersucht. L. Petri[62] benutzt zur Abscheidung ein Silberplättchen, das er in dem Brenner eines Spektralapparats erhitzt.

[58] Helv. chim. Acta, **12**, 714 und 838 (1929); G. Gutzeit hat neuerdings (Helv. chim. Acta, **17**, 236 [1933]), 4′-sulfo-phenyl-1′-azo-5-o-8-oxychinolin auf seine Verwendbarkeit als Quecksilberreagens untersucht. Empfindlichkeit dieser Reaktion 50 γ [T] 1 : 4000.

[59] L. Ann., **351**, 426 (1907).

[60] Journ. chem. Soc. London, **111**, 236 (1917); C.-B., **1918**, I, 139.

[61] Chem.-Ztg., **48**, 311 (1924).

[62] Atti R. Accad. Lincei [6], **13**, 331 (1931); C.-B., **1931**, II, 1885; neueste Arbeit über den spektroskopischen Quecksilbernachweis: Goroney und Urban, Ztschr. anorgan. Chem., **211**, 28 (1933).

II. Quantitative Verfahren.

Zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber sind titrimetrische, kolorimetrische, spektralanalytische und mikrometrische (auf der Ausmessung des Quecksilbers als Kugel unter dem Mikroskop beruhende) Verfahren ausgearbeitet worden.

1. Titrimetrische Verfahren.

Die maßanalytischen Mikromethoden, die sich sonst bei vielen chemischen und physiologischen Arbeiten bewährt haben, scheinen sich für das Quecksilber weniger zu eignen. Bis zu Mengen von 100 γ immerhin ist es möglich, nach einem Verfahren von Baudouin und Lewin[63] Quecksilber jodometrisch zu bestimmen.

2. Kolorimetrische Methoden.

Beim Quecksilber ist die Färbung von verdünnten Quecksilbersalzlösungen durch Schwefelwasserstoff und die Violettfärbung der Quecksilbersalze mit Diphenylcarbazid, bezw. Diphenylcarbazon als Grundlage für kolorimetrische Methoden verwendet worden.

Quecksilbersulfidverfahren wurden zuerst von L. Vignon[64], Schumacher II und W. Jung[65], A. Jolles[66], später von A. Heinzelmann[67], Kelsch[68], Pjankow[69], W. Authenrieth und W. Montigny[70] ausgearbeitet.

Um die Ausflockung des Quecksilbersulfides zu verhindern, setzten F. Procter und Seimour-Jones[71] der Lösung vor dem

[63] Bull. Soc. Chim. Biol., **9**, 278 (1927); siehe auch M. Jean, Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **3**, 176 (1931); C.-B., **1932**, I, 1271; während des Druckes dieses Sammelreferates ist eine Arbeit von R. Schwarz und Th. Kantor über die potentiometrische Bestimmung von Quecksilbermengen von 1000 bis 1 γ in 10 ccm Lösung erschienen (Mikrochemie, **XIII**, 225 [1933]).

[64] Compt. rend. Acad. Sciences, **116**, 584 (1893), **128**, 613 (1899), und **129**, 830 (1899).

[65] Ztschr. analyt. Chem., **41**, 482 (1902).

[66] Monatsh. Chem., **21**, 352 (1900); Ztschr. analyt. Chem., **39**, 230 (1900), und **42**, 716 (1903).

[67] Chem.-Ztg., **35**, 721 (1910).

[68] Ztschr. f. Gewerbehygiene, **675** (1919).

[69] Grineia Truda (Arbeitshygiene), **51** (1919).

[70] Münchner med. Wochenschr., **67**, 928 (1920).

[71] Journ. Soc. Chem. Ind., **30**, 404 (1911); C.-B., **1911**, I, 1720.

Kolorimetrieren Ameisensäure oder Zitronensäure zu. Das Sulfidverfahren führt nur dann zu guten Resultaten, wenn die Untersuchungslösung und die Vergleichslösung unter genau denselben Versuchsbedingungen hergestellt sind, da die Färbung von der Art der Quecksilberverbindungen, von den Elektrolytzusätzen und der Wasserstoffionenkonzentration beeinflußt wird. Bei Bestimmungen in Harn oder organischen Stoffen ist es sehr schwierig, vergleichbare Sulfidfärbungen zu erhalten. Hierbei können auch kleine Mengen von anderen Schwermetallen, z. B. von Eisen oder Blei, die ja meistens auch in solchen Flüssigkeiten enthalten sind, zu Täuschungen Anlaß geben.

Das Diphenylcarbazidverfahren wurde zuerst von P. MÉNIÈRE[72] empfohlen. A. STOCK und Mitarbeiter[73] ersetzten dann das Diphenylcarbazid durch das schon an der Luft daraus entstehende Diphenylcarbazon, das der eigentliche Reaktionsträger ist, und erhöhten durch gewisse Maßnahmen, wie Verwendung eines Mikrokolorimeters, Kolorimetrieren bei gelbem Licht, Zugeben von etwas Harnstoff zur Lösung, die Genauigkeit des Verfahrens. Es gelang ihnen, wie Beleganalysen mit reinen Sublimatlösungen zeigten, noch 0,05 γ Quecksilber in 0,5 ccm Flüssigkeit zu bestimmen. Da meistens das Quecksilber nicht in einem so kleinen Volumen vorliegt, wie man es für die Mikrokolorimetrie braucht, wurde das Quecksilber zuvor auf einem Kupferdraht in ammoniumoxalathaltiger Lösung niedergeschlagen, von diesem in einem Glasröhrchen in eine Kapillare destilliert, mit Chlorwasser oder — besser — mit trockenem Chlor in Quecksilber-II-chlorid übergeführt (THILENIUS und WINZER) und dann erst bei kleinem Lösungsvolumen kolorimetrisch bestimmt. Einer allgemeinen Anwendung dieses Verfahrens, z. B. bei der medizinisch so wichtigen Bestimmung des Quecksilbers im Harn, traten verschiedene Schwierigkeiten entgegen. Die Intensität der Färbung wird schon durch sehr kleine Mengen Säure oder Lauge oder sogar durch neutrale Salze beeinflußt. Die kolorimetrische Bestimmung muß

[72] Compt. rend. Acad. Sciences, **146**, 754 (1908); C.-B., **1908**, I, 1949; siehe auch ODDO, Chem.-Ztg., **1909**, 651.

[73] A. STOCK und K. HELLER, Ztschr. angew. Chem., **39**, 466 (1926); A. STOCK und E. POHLAND, ebenda, **39**, 791 (1926); A. STOCK und W. ZIMMERMANN, ebenda, **41**, 547 und 663 (1928).

schnell vor sich gehen, da die Violettfärbung nicht beständig ist. Chlorionen schwächen die Färbung. Kleine Mengen von anderen Metallen, z. B. von Kupfer, das als Chlorid beim Destillieren leicht mit übergehen kann, bilden Anlaß zu falschen Analysen. Auch sonst können kleine Abweichungen von der Analysenvorschrift Fehler verursachen, so daß das Verfahren nur in der Hand geübter Analytiker einwandfreie Ergebnisse liefert[74].

Im wesentlichen auf demselben Prinzip wie die Kolorimetrie beruhen nephelometrische Verfahren, die auch für das Quecksilber Anwendung fanden. F. Eschbaum[75] setzt der zu untersuchenden Lösung Zinn-II-chlorid und Salzsäure zu und vergleicht die erhaltene Trübung mit der Trübung einer ebenso behandelten Standardlösung. J. Golse und M. Jean[76] benutzten die Trübung, die auf Zusatz von Alkaloidsalz und Kaliumjodid zu Quecksilber-II-salzen entsteht, als Grundlage einer nephelometrischen Methode.

Will man nur zu einer ungefähren Schätzung kleiner Mengen Quecksilber gelangen, so kann man nach Verfahren von J. Malkes[77] und A. Delanney[78] das Quecksilber auf einem Kupferdraht abscheiden, in eine Kapillare destillieren und mit Joddampf in Jodid überführen. Man erhält in der Kapillare Jodidringe, die man mit Ringen, die aus bekannten Mengen Quecksilber hergestellt sind, vergleichen kann.

3. Gravimetrische Methoden.

Der Unterschied zweier aufeinanderfolgenden Wägungen mit der Kuhlmann-Waage (siehe F. Emich, Mikrochemie, S. 74) soll zwar bei sorgfältigem Arbeiten nicht größer als $2\,\gamma$ sein. Trotzdem wird man doch bei den meisten Methoden darauf verzichten müssen, unter $10\,\gamma$ Quecksilberbestimmungen auszuführen,

[74] Über die Fehlerquellen des Diphenylcarbazidverfahrens: R. Thilenius und R. Winzer, Ztschr. angew. Chem., **42**, 284 und 941 (1929); J. Bódnar und E. Scép, Biochem. Ztschr., **205**, 219 (1929); E. Alexejewski, Chem. Journ. Ser. B., **4**, 411 (1931); C.-B., **1931**, II, 2906; V. Mayer, Ztschr. analyt. Chem., **87**, 352 (1932); A. Stock und H. Lux, Ztschr. angew. Chem., **44**, 200 (1931).

[75] Pharmaz. Zentralhalle, **47**, 260 (1902); C.-B., **1902**, I, 1133.

[76] Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **3**, 168 (1931); C.-B., **1932**, I, 1272.

[77] Chem.-Ztg., **24**, 816 (1900).

[78] Ann. Talsifacat. Fraudes, **25**, 409 (1932); C.-B., **1933**, I, 1326.

da Fehler, die nicht beim Wägen, sondern bei den anderen Operationen entstehen, das Ergebnis in höherem Maße beeinflussen. Oberhalb 20% Quecksilber führten gravimetrische Methoden zum Erfolg. Als Wägeform kommen für das Quecksilber das Sulfid, die Kupferäthylendiamminnitratverbindung und das metallische Quecksilber in Betracht.

1. Die gewöhnliche Wägeform ist das Sulfid. Der Niederschlag wird in einem Filterröhrchen (J. DONAU[79], E. GARTNER[80], F. HÄUSLER[81]) gesammelt, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Verfasser haben so 2 bis 15 mg Quecksilber bestimmt.

2. G. SPACU und G. SUCIU[82] fällen das Quecksilber mit Kaliumjodid und Kupferäthylendiamminnitrat $(Cu\,en_2)(NO_3)_2\,2H_2O$. Das Komplexsalz $[HgJ_4]\,(Cu\,en_2)$, das dabei entsteht, wird abfiltriert, mit Äther und Alkohol ausgewaschen, im Vakuum getrocknet und gewogen. Die Verfasser haben mit diesem Verfahren Mengen von 1,6 bis 12 mg Quecksilber bestimmt.

3. Sehr schön kann man kleine Mengen Quecksilber in metallischer Form auf einem Draht oder Blech abscheiden und zur Wägung bringen.

a) Abscheidung auf Kupfer: Ungenaue, aber für medizinische Versuche manchmal genügende Resultate erhält man nach einem Verfahren von A. KLOTZ[83], der das Quecksilber auf einem Kupferblech niederschlägt, das Kupferblech nach der Abscheidung wägt, ausglüht und wieder zur Wägung bringt. Der Glühverlust ist natürlich hierbei nie ganz gleich der abgeschiedenen Menge Quecksilber, da bei dem Ausglühen Kupferoxyd entsteht. Die Methode ist noch bei 0,8 mg Quecksilber erprobt worden.

b) Abscheidung auf Platin: Die Ungenauigkeiten des Kupferverfahrens lassen sich zwar bei elektrolytischer Abscheidung auf einem Platindraht nach einem Verfahren von E. F. RIESENFELD und F. F. MÖLLER[84] vermeiden. Da Platin je-

[79] Monatsh. Chem., **32**, 1115 (1911), und **34**, 553 (1913).

[80] Monatsh. Chem., **41**, 477 (1920).

[81] Ztschr. analyt. Chem., **64**, 361 (1924).

[82] Ztschr. analyt. Chem., **78**, 244 (1929); Bulet. Soc. Stiinte Cluj, **4**, 512 (1930); C.-B., **1930**, I, 264; Ztschr. analyt. Chem., **92**, 247 (1933).

[83] Ztschr. physiol. Chem., **92**, 286 (1914).

[84] Ztschr. Elektrochem. **21**, 137 (1915).

doch kein Amalgam bildet und der Dampfdruck des Quecksilbers an einem Platindraht nicht herabgesetzt ist, muß man, um Verluste durch Verdampfen von Quecksilber zu vermeiden, den Draht in einer quecksilbergesättigten Atmosphäre trocknen. Diesen Schwierigkeiten dadurch zu entgehen, daß man, wie K. ENOCH[85] das Quecksilber an einer verkupferten Platindrahtnetzelektrode abscheidet oder wie F. PALME[86] das Quecksilber zusammen mit Kupfer elektrolytisch in einer Platinschale niederschlägt, dürfte wegen der Oxydbildung des Kupfers beim Glühen nicht zu empfehlen sein.

c) Abscheidung auf Gold: Ein Metall jedoch, das kein Oxyd, jedoch Amalgam bildet, ist das Gold, das wir auch bei den meisten Methoden verwendet finden. Nichtelektrolytisch wird das Quecksilber bei den Methoden von SCHUMACHER II und W. JUNG[87], P. FARUP[88] und R. FABRE[89] mit Zinn-II-chlorid ausgefällt und durch Goldasbesttiegel abfiltriert. Der Filtertiegel wird im Luftstrom getrocknet, gewogen, ausgeglüht und wieder gewogen. Daß die Differenz der beiden Wägungen wirklich der Menge des abfiltrierten Quecksilbers entspricht, ist bei diesen Verfahren besonders bei Anwendung auf organische Flüssigkeiten, z. B. Harn, sehr zweifelhaft (J. WERDER[90]). Für die Bestimmung geringer Mengen Quecksilber in Erzen kann man die Methode von A. ESCHKA[91] verwenden. Die Substanz wird in einem Porzellantiegel mit Golddeckel nach Beimischung von Eisenspänen erhitzt. Das Quecksilber wird durch das Gold aufgenommen und darauf gewogen[92]. Eine Verbindung der Methoden KLOTZ und ESCHKA

[85] Ztschr. f. öffentl. Ch., **13**, 307 (1907); C.-B., **1907**, II, 1270.

[86] Ztschr. physiol. Chem., **89**, 345 (1914); C.-B., **1914**, I, 1523.

[87] Ztschr. analyt. Chem., **39**, 12 (1900), und **41**, 461 (1902).

[88] Arch. exp. Pathol. Pharmakol., **44**, 272 (1900); C.-B., **1900**, II, 213; siehe auch BÜRGI, ebenda, **54**, 439 (1906); C.-B., **1906**, I, 1463; BECKER, Pharmaz. Zentralhalle, **54**, 987 (1909); C.-B., **1910**, I, 684.

[89] Journ. Pharm. et Chim. [7], **22**, 81 (1920); C.-B., **1921**, II, 60.

[90] Ztschr. analyt. Chem., **39**, 358 (1900).

[91] Berg- und hüttenm. Ztg., **31** (1972), Nr. 9; Polyt. J., **204**, 47 (1872); Ztschr. analyt. Chem., **11**, 344 (1872).

[92] Verbesserungen der Methode ESCHKA wurden vorgeschlagen von ZDRAHAL, Oester. Zeitschr. Berg- und Hüttenw., **29**, 485 (1881); Ztschr. analyt. Chem., **21**, 596 (1882); O. HAUSAMMANN, Oester. Zeitschr. Berg- und Hüttenw., **29**, 561

stellt das Verfahren von R. WINTERNITZ[93] dar. Dabei wird das Quecksilber auf Kupfer abgeschieden, in einer Röhre auf Blattgold destilliert und gewogen.

Die genauesten Resultate erhält man bei elektrolytischer Abscheidung des Quecksilbers an einem Golddraht. E. JÄNECKE[94], S. LOMHOLT und J. A. CHRISTANSEN[95], H. HÜSGEN[96] und H. PATAT[97] führen die Elektrolyse in salpetersaurer oder schwefelsaurer Lösung durch. Nachteilig wirkt bei diesen elektrolytischen Verfahren, daß man nicht die salzsauren Lösungen zur Analyse verwenden kann, die man bei dem üblichen Aufschluß mit Chlor oder Kaliumchlorat und Salzsäure erhält. In salzsaurer Lösung das Quecksilber abzuscheiden, ist mit großen Schwierigkeiten verbunden, da durch das anodisch entwickelte Chlor etwas Platin von dem als Anode benutzten Platindraht in Lösung gebracht wird und sich auf dem Golddraht niederschlägt. Das ist ein Fehler, den man bei Makrobestimmungen vernachlässigen kann, bei Mikrobestimmungen jedoch nicht. Um trotzdem in salzsaurer Lösung Quecksilber abscheiden zu können, hat F. BUCHTALA[98] empfohlen, Gaskohle als Anode zu verwenden. Jedoch ist es schwierig, eine geeignete, von jeden Verunreinigungen befreite Gaskohle zu erhalten. In Gegenwart von Chlorionen läßt sich die Elektrolyse mit einem Platindraht als Anode nach dem Verfahren von A. STOCK und R. HELLER[99] vornehmen, wenn man der Lösung vor der Elektrolyse Ammoniumoxalat zusetzt. Es gelingt auf diese Weise, noch 0,02 mg Quecksilber zu bestimmen. Alle diese Bestimmungen durch elektrolytische Abscheidung führen jedoch bei

(1881); C.-B., **1881**, 793; KROUPA, Berg- u. hüttenm. Ztg., **49**, 149 (1890); K. F. CHISM, Berg- u. hüttenm. Ztg., **58**, 149 (1899); C.-B., **1899**, I, 996; G. J. HOLLOWAY, Analyst, **31**, 66 (1906); C.-B., **1906**, I, 1459; R. BIEWEND, Berg- und hüttenm. Ztg., **61**, 441 (1902); Ztschr. analyt. Chem., **45**, 453 (1906).

[93] Arch. exp. Pathol. Pharmakol., **89**, 225 (1889); C.-B., **1889**, I, 812.

[94] Ztschr. analyt. Chem., **43**, 547 (1904).

[95] Biochem. Ztschr., **55**, 216 (1913), und **81**, 356 (1917); C.-B., **1913**, II, 1616, und **1917**, II, 194.

[96] Biochem. Ztschr., **112**, 1 (1921); C.-B., **1921**, II, 719.

[97] Mikrochemie, **XI**, 16 (1932).

[98] Ztschr. physiol. Chem., **83**, 249 (1913); C.-B., **1913**, I, 1529; PREGL-Festschrift, 20 (1929).

[99] Ztschr. angew. Chem., **39**, 466 (1926).

den geringsten Verunreinigungen (z. B. Eisen, Zink, Kupfer usw.) zu falschen Ergebnissen. Man muß deshalb den Golddraht vor der Elektrolyse, nach der Elektrolyse mit dem Quecksilber und zum dritten Male nach dem Ausglühen wiegen. Stimmt die erste und dritte Wägung überein, so beweist dies, daß keine anderen Schwermetalle in der untersuchten Lösung vorhanden waren; im anderen Falle ist die Bestimmung nicht zuverlässig.

Otto Schumm[100] vermeidet diese Fehlerquellen, indem er das Quecksilber zwar in salzsaurer Lösung an einem Goldhohlzylinder als Kathode und unter Verwendung eines Platindrahtes als Anode abscheidet, aber in üblicher Weise von dem Draht in eine Kapillare destilliert; die Kapillare wird mit dem Quecksilber gewogen, ausgeglüht und wieder gewogen. Sehr empfehlenswert ist es, vor dem Wägen das Quecksilber durch Joddampf in Quecksilberjodid überzuführen.

4. Spektralanalytische Verfahren.

Die quantitative Emissionsspektralanalyse hat in neuerer Zeit auch bei der Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber Anwendung gefunden. F. Gromann[101] brachte Quecksilbersalzlösungen im elektrischen Lichtbogen zum Verdampfen und konnte auf diese Weise Bestimmungen von Lösungen mit 0,01 bis 0,4% Quecksilber durchführen. R. Mannkopf und Cl. Peters[102] beobachteten, daß die Atomlinien in der negativen Glimmschicht verstärkt werden, und gründeten darauf ein quantitatives Verfahren für die Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber in festen Substanzen. Im Anschluß an Untersuchungen von W. und W. Gerlach[103] über die Anwendbarkeit der spektralanalytischen Methode zur Untersuchung von Organen oder Flüssigkeiten auf Metalle hat R. Probst[104] ein Verfahren ausgearbeitet, um mit Hilfe der Flammenbogenmethode kleine Mengen Quecksilber in Flüssigkeiten

[100] Ztschr. analyt. Chem., **44**, 73 (1905).

[101] Ztschr. anorgan. Chem., **180**, 257 (1929).

[102] Ztschr. Physik, **70**, 444 (1931); C.-B., **1931**, II, 2034.

[103] 1. Mitteilung, Arch. f. Gewerbepath. und Gewerbehyg., **2**, 7 (1931); 2. Mitteilung, Virchows Archiv, **282**, 209 (1931); 3. Mitteilung, Dermat. Wochenschrift, **95**, 1497 (1932).

[104] Arch. exp. Pathol. Pharmakol., **169**, 120 (1933).

(besonders im Harn) zu bestimmen. Die Flüssigkeit, deren Volumen höchstens 4 ccm betragen darf, wird in eine Platinschale, die auf der Metallelektrode befestigt ist, gebracht. Als Gegenelektrode wird ein 1.5 bis 2 mm starker Draht verwendet. Zu den spektrographischen Aufnahmen hat sich die Linie 2536,5 Å bewährt, trotzdem in ihrer Nähe vier störende Linien des Phosphors (bei Harnanalysen wichtig) liegen; allerdings wird Phosphor im Flammenbogen nur schwach angeregt, während mit der Hochfrequenzmethode noch Spuren Phosphor nachzuweisen sind. Es lassen sich noch 1.6 γ Quecksilber bestimmen. Das Verfahren ist in der Ausführung sehr einfach, hat jedoch den Nachteil, daß man nur 4 ccm Lösung verwenden kann, also auch eine Anreicherung des Quecksilbers vornehmen muß.

5. Mikrometrische Verfahren.

Zu sicheren und am wenigsten durch Fehlerquellen getrübten Ergebnissen führt die mikrometrische Methode, da bei der Ausmessung des Quecksilbers als Kugel eine Täuschung durch andere Metalle, der man bei kolorimetrischen oder gravimetrischen Methoden nur zu leicht unterliegt, nicht möglich ist. Die mikrometrische Methode wurde zuerst von P. E. Raaschou[105] bei größeren Quecksilbermengen (oberhalb 40 γ) angewandt. Dabei wurde das Quecksilber mit Kupfersulfat und Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt. Durch Erhitzen mit Bleichromat und Magnesit in einem Röhrchen wurde das Sulfid in metallisches Quecksilber übergeführt, das Quecksilber dann zu einer Kugel vereinigt und unter dem Mikroskop ausgemessen. Beim Vereinigen des überdestillierten Quecksilbers zu einer Kugel stößt man leider häufig auf unüberwindliche Schwierigkeiten, da das Destillat meistens nicht frei von Verunreinigungen (Schwefel, bei Harnanalysen organische Schmieren) zu erhalten ist. Die unmittelbare Überführung des Sulfidniederschlages in einen ausmeßbaren Quecksilbertropfen, wie es Raaschou vorgeschlagen hat, ist deshalb nicht zu empfehlen. Vor kurzem ist es nun J. Bodnár und E. Szép[106] gelungen, 10 bis

[105] Ztschr. analyt. Chem., **49**, 172 (1910).

[106] Biochem. Ztschr., **205**, 219 (1929); eine ähnliche neuere Methode wurde von V. Mayer (Mikrochemie, **XI**, 21 [1932], und Ztschr. Elektrochem., 38, 439 [1933]) ausgearbeitet.

0,04 γ Quecksilber in 0,1 ccm Lösung mikrometrisch zur Bestimmung zu bringen, indem sie das Quecksilber zusammen mit wenig Kupfer auf einem Eisendraht niederschlugen, von diesem in eine Kapillare abdestillierten und zu einer Kugel vereinigten. Die Anwendbarkeit des Verfahrens ist jedoch eng begrenzt, da die Abscheidung nur bei 0,1 ccm Lösung quantitativ verläuft, während man in der Praxis das Quecksilber meistens in 10 bis 20 ccm Lösung quantitativ zu bestimmen hat. Deshalb gingen STOCK und Mitarbeiter dazu über, das Quecksilber elektrolytisch an einem Kupferdraht abzuscheiden und dann vom Kupferdraht abzudestillieren; nur so war es möglich, auch bei 20 ccm Lösung quantitativ alles Quecksilber zu erfassen. Es lassen sich mit dem Verfahren von STOCK und Mitarbeitern Mengen von 2000 bis 0,01 γ Quecksilber bestimmen. Bei mehr als 2000 γ ist der Quecksilbertropfen nicht mehr kugelförmig. F. S. BOOTH, N. SCHREIBER und K. ZWICK[107] gelingt es, auch mehr als 2 mg Quecksilber ohne Fehler zu bestimmen, indem sie den Quecksilbertropfen in eine vorher geeichte Kapillare einsaugen und aus der Längenmessung des Quecksilberfadens mit dem Kathetometer das Gewicht des Tropfens errechnen. Bei größeren Mengen Flüssigkeit muß das Quecksilber zuerst angereichert werden, eine wegen der Flüchtigkeit des Quecksilbers schwierige Aufgabe, die ich ausführlich im nächsten Abschnitt behandeln werde.

6. Beschreibung der Methoden von Bodnár und Szép und Stock und Mitarbeitern.

1. Abscheidung bei 0,1 ccm Lösung (BODNÁR und SZÉP). Von der zu untersuchenden Lösung, die das Quecksilber als Quecksilber-II-chlorid enthält, werden etwa 100 mg in ein Glasröhrchen (an einem Ende zugeschmolzen) von 6 cm Länge und 1,5 mm innerem Durchmesser mit Hilfe einer Kapillarpipette eingefüllt und gewogen. Zu der Lösung gibt man 5 bis 10 mg einer 0,5%igen Kupfersulfatlösung ebenfalls mit einer Kapillarpipette zu. Nachdem sich das Kupfersulfat in der Lösung verteilt hat (nach etwa 5 bis 10 Minuten), stellt man in die Lösung einen etwa 10 cm langen und 0,4 mm dicken Eisendraht (vorher aus-

[107] Journ. Amer. chem. Soc., **48**, 1815 (1926); C.-B., **1926**, II, 1305.

geglüht, abgeschmirgelt und mit Filtrierpapier abgerieben) und rührt mit ihm die Lösung etwa 1 bis 2 Minuten um. Das Kupfer hat sich dann mit dem Quecksilber auf dem Eisendraht abgeschieden. Der Eisendraht wird herausgenommen, das untere Stück, an dem das Kupfer mit dem Quecksilber abgeschieden ist, in destilliertem Wasser gespült, abgeschnitten und über Chlorcalcium 10 Minuten getrocknet. Das untere Stück des Drahtes darf nur mit der Pinzette berührt werden.

2. Abscheidung bei 10 bis 20 ccm Lösung. Das Volumen der Lösung, die das Quecksilber in Form von Quecksilber-II-chlorid enthält, soll etwa 10 bis 15 ccm betragen; 20 ccm soll es nicht übersteigen.

Elektrolyt. Man versetzt die Lösung mit 0,3 ccm konzentrierter Salzsäure. Soll die Elektrolyse in besonders kurzer Zeit beendet sein, etwa in zwei Stunden statt wie gewöhnlich in mindestens sechs, so setzt man 1 bis 2 Tropfen einer 1%igen Kupfersulfatlösung zu. Kupfer und Quecksilber scheiden sich dann schnell auf der Kathode aus, allerdings in etwas poriger Form, so daß das spätere Waschen und Trocknen mehr Zeit in Anspruch nimmt und das Destillat an Reinheit einbüßen kann. Ohne besonderen Grund empfiehlt sich deshalb der Kupferzusatz zu dem Elektrolyten nicht.

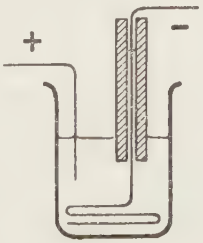


Abb. 2.

Apparatur (Abb. 2). Die Untersuchungslösung befindet sich während der Elektrolyse in einem Jenaer 20-ccm-Becherglas niedriger Form. Als Anode benützt man einen 0,5 mm starken, ausgeglühten Platindraht; als Kathode einen 25 cm langen, 0,5 mm starken Draht aus reinstem Elektrolytkupfer (hier vom Heddern-

heimer Kupferwerk, Werk Gustavsburg, bezogen). Der Kupferdraht wird zuvor ausgeglüht, abgeschmirgelt, mit reinem Filtrierpapier abgerieben und dann nur noch mit ausgeglühter Pinzette berührt. Man läßt den Kathodendraht unten in waagrechte Windungen auslaufen und umgibt ihn oben mit einem 1 mm weiten Kapillarrohr, das 1 cm in den Elektrolyten eintaucht. Das Becherglas wird mit auch die Elektroden dicht umschließendem Filtrierpapier bedeckt, damit die chlorhaltige Lösung nicht aus der (in jedem chemischen Laboratorium quecksilberhaltigen) Luft Quecksilber aufnimmt.

Elektrolyse. Die Elektroden müssen schon unter Spannung stehen, wenn sie mit dem Elektrolyten in Berührung kommen. Die Spannung soll 4 Volt, die Stromstärke 20 bis 80 mA betragen. Die Abscheidung ist nach mindestens 6 Stunden beendet, bei Kupferzusatz nach 2 bis 3 Stunden. An der Kathode soll eine dauernde schwache Wasserstoffentwicklung stattfinden.

Trocknen des Drahtes. Nach Beendigung der Elektrolyse nimmt man die Kathode aus der Lösung, schiebt den Kupferdraht etwas aus der Kapillare nach unten heraus, spült ihn durch kurzes Eintauchen in destilliertes Wasser ab und befreit ihn durch Schütteln wieder von anhaftenden Wassertropfen. Das Stück, das in der Kapillare steckte, schneidet man bis auf 2 cm ab. Das Reststück, an dem das Quecksilber abgeschieden ist, wird zu einem Bündel von 3 cm Länge zusammengefaltet und in einem Gefäß 10 Minuten über Calciumchlorid getrocknet. Hierzu verwendet man eine PETRI-Schale von 10 cm Durchmesser, in der der Draht auf einem Glasgestell ruht. Das Calciumchlorid darf nicht, wie es gelegentlich vorkommt, nach organischen Verunreinigungen riechen; sonst können später beim Destillieren Schwierigkeiten entstehen. Auch bei allen diesen Operationen darf der Kupferdraht nicht mit den Händen berührt werden.

3. Destillation und Bestimmung. Ausgesuchtes Glasrohr mit möglichst glatter Innenfläche, von 2 mm Weite, 3,5 mm äußerem Durchmesser, wird in Stücke von 20 cm geschnitten. Die Stücke (eine größere Anzahl gleichzeitig in einem großen Reagenzglas) erhitzt man 10 Minuten in Chromschwefelsäure, spült sie gründlich mit heißem Wasser und behandelt sie zwei Stunden mit heißer, verdünnter Natronlauge. Schließlich läßt man

durch die Röhrchen noch mehrere Stunden Wasserdampf strömen und bewahrt sie dann vor Staub geschützt auf.

Vor der Benutzung spritzt man nochmals destilliertes Wasser durch das Röhrchen und trocknet es. Dabei liegt das Röhrchen auf einem Gestell von Eisen- oder Nickeldraht (vgl. Abb. 3),

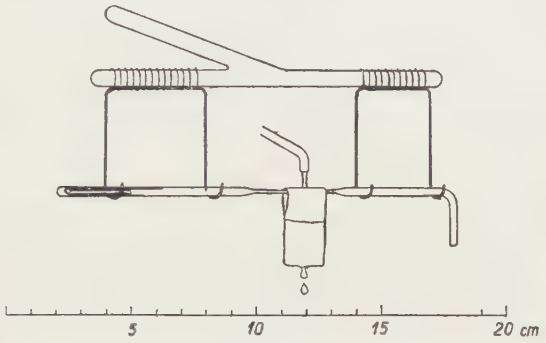


Abb. 3.

rechts mit einem kurzen Stück sauberen Gummischlauchs an ein Chlorcalciumrohr angeschlossen. Von rechts nach links wird Luft durchgeleitet. Man erhitzt zuerst vorsichtig, von rechts anfangend, bis das Rohr trocken ist, dann bis fast zum Erweichen des Glases (der Gummischlauch darf dabei nicht heiß werden). Nach dem Erkalten schneidet man rechts 2 cm ab, wobei man Sorge trägt, daß kein Gummi und keine Glassplitter in das Röhrchen gelangen. Dann zieht man 11 cm vom linken Ende zu einer nicht zu dünnwandigen Kapillare von 4 bis 5 cm Länge und 0,3 bis 1 mm Weite (entsprechend der zu erwartenden Quecksilbermenge) aus. Das rechte Ende biegt man nach unten um.

Destillation. Der getrocknete, quecksilberhaltige Eisen-, bezw. Kupferdraht wird von links bei waagrechtem Rohr mit Hilfe der Pinzette und eines ausgeglühten und abgeschmirgelten Nickel- oder Eisendrahtes bis an die Verengung eingeschoben. 2 cm links vom Eisen-, bezw. Kupferdraht wird das Röhrchen mit einer Stichflamme abgeschmolzen, wobei der Draht nicht warm werden darf. Dann läßt man den Draht an das linke Ende gleiten. Das Röhrchen kommt auf das Eisengestell. Die rechte Hälfte der Kapillare wird durch fließendes Wasser mittels eines Streifens Filtrierpapiers gekühlt. Zum Abdestillieren des Quecksilbers wird

das Röhrchen mit dem Bunsenbrenner langsam angewärmt, dann mit einem Handgebläse einige Minuten bis fast zum Zusammenfallen des Glases erhitzt, so daß der Draht gleichmäßig glüht. Dabei werden auch die übrigen Rohrteile soweit erwärmt, daß sich das Quecksilber erst an der Kühlstelle niederschlägt. Schließlich wird die Temperatur soweit gesteigert, daß der Draht von links nach rechts blasenfrei in das Glas einschmilzt und das Rohr bis zur Kapillare zusammenfällt. Mit einer kleinen Flamme wird die Kapillare bis 1 cm vom Filtrierpapier zusammengeschmolzen und das überflüssige Glas abgezogen.

Vereinigen des Quecksilbers. Man entfernt das Filtrierpapier und bringt das Röhrchen bei guter Beleuchtung unter eine Lupe von genügender Vergrößerung (etwa 10mal; am besten binokular). Außer Quecksilbertröpfchen und einem Wasserring darf nichts zu sehen sein. Hat sich auch rotes oder gelbes Sublimat von Quecksilberoxyd gebildet, so ist das ein Zeichen dafür, daß man das Rohrstück bis zur Kapillare nicht warm genug gehalten hat; die Bestimmung wird dann bei kleinen Quecksilbermengen unzuverlässig. Unter der Lupe wird das Quecksilber durch Klopfen mit einem Glasstab zu größeren Tropfen vereinigt. Dann wird das umgebogene Rohrstück auf etwa 1 cm verkürzt (beim Abbrechen nach unten halten, so daß keine Splitter in das Rohr fallen). Mit einer Kapillarpipette läßt man nun etwa 0,1 ccm durch Zentrifugieren von Staub befreiten Alkohol in das Rohr fließen und zentrifugiert mit der Handzentrifuge. Das Röhrchen steckt dabei in einem Kork, der an die Stelle der Zentrifugenhülse tritt (Abb. 4).

Der Alkohol fließt in die Kapillare. Meistens vereinigt sich das Quecksilber sofort zu einem Kügelchen. Andernfalls wird das Rohr unter Klopfen im Wasserbad erhitzt. Will die Vereinigung durchaus nicht gelingen, so muß man später mehrere Kügelchen zur Messung bringen.

Das Mikrometrieren. Man läßt das Kügelchen in die Mitte der Kapillare rollen, schneidet deren unteres Ende ab, richtet sie mit der Öffnung nach unten, so daß das Kügelchen zur Mündung rollt, und tupft leicht auf einen ebenen Objektträger auf, wobei das Kügelchen auf diesen übergeht. Bei kleinen Mengen Quecksilber empfiehlt es sich, die Stelle auf dem Objektträger zu

bezeichnen. Nachdem der Alkohol verdunstet ist, bringt man den Objektträger unter ein Mikroskop mit Mikrometereinrichtung und bestimmt den Durchmesser der Quecksilberkugel. Aus dem Durchmesser d in μ ergibt sich das Gewicht in γ zu

$$\frac{7{,}096 \,.\, d^3}{10^6}$$

Bei einer größeren Anzahl von Analysen empfiehlt sich zur Ausrechnung das graphische Verfahren unter Anwendung von Logarithmenpapier.

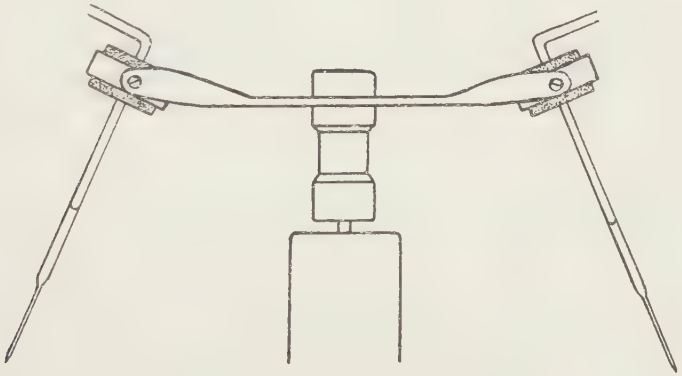


Abb. 4.

III. Nachweis und Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber im Harn oder in anderem organischen Material.

Die Aufgabe, kleine Mengen Quecksilber im Harn oder in anderem organischen Material nachzuweisen und zu bestimmen, ist aus zwei Gründen schwierig.

Einmal geben solche organische Stoffe ihr Quecksilber nur sehr schwer ab. Es bedarf einer weitgehenden Zerstörung, einer gründlichen „Aufschließung" der organischen Substanz, um alles Quecksilber in lösliches anorganisches Salz überzuführen. Wegen der Flüchtigkeit des Quecksilbers kommen dabei nur nasse Verfahren in Betracht; die bei der Bestimmung der meisten anderen Metalle übliche, sehr viel einfachere Veraschung ist nicht zu gebrauchen.

Die zweite Schwierigkeit entsteht dadurch, daß Harn oder organische Stoffe das Quecksilber meist in sehr großer Verdünnung enthalten. Wir sehen uns z. B. bei einem Harn mit 10 γ Quecksilber in einem Liter vor die Aufgabe gestellt, einen Teil Quecksilber in 100 Millionen Teilen Flüssigkeit nachzuweisen oder zu bestimmen. Da diese Konzentration weit unter der Empfindlichkeitsgrenze auch der besten Reagenzien auf Quecksilber, wie z. B. Diphenylcarbazon, bezw. Diphenylcarbazid[108], liegt, muß eine Anreicherung des Quecksilbers vorgenommen werden. Wie man diese Aufgabe vor 100 Jahren zu bewältigen suchte, zeigt anschaulich eine Beschreibung einer Harnuntersuchung von CANTU[109] aus dem Jahre 1824. Von nicht weniger als 30 Liter Harn, der von mit einer Schmierkur behandelten Leuten stammte, wurde der Satz gesammelt, mit Soda destilliert und das Quecksilber in Wasser aufgefangen.

1. Der Aufschluß.

A. STOCK und Mitarbeiter[110] haben folgende Aufschlußverfahren auf ihre Eignung bei der Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber geprüft:

1. Mit Salpetersäure im Bombenrohr nach CARIUS.
2. Mit Chlor nach R. GODEFFROY[111].
3. Mit Kaliumchlorat-Salzsäure nach FRESENIUS-BABO[112].
4. Mit Schwefelsäure-Persulfat nach F. DURET[113].
5. Mit Schwefelsäure-Permanganat nach G. DENIGÈS[114].
6. Mit Schwefelsäure-Salpetersäure nach M. KERBOSCH[115].
7. Mit Salpetersäure-Wasserstoffsuperoxyd nach M. A. MANCINI[116].

---

[108] A. LAQUEUR, Charitéannalen, **26** (1902); C.-B., **1902**, I, 500.

[109] Ann. Chim. Phys., **27**, 335 (1824).

[110] Einzelheiten und Versuchsdaten siehe A. STOCK, F. CUCUEL und H. KÖHLE, Ztschr. angew. Chem., **46**, 187 (1933); Dissertationen, F. CUCUEL (Freiburg 1931) und H. KÖHLE (Karlsruhe 1933).

[111] WITTSTEIN's Vierteljahrschr., **22**, 398 (1872); C.-B., **1873**, 458.

[112] LIEBIG's Ann., **49**, 308 (1844).

[113] Compt. rend. Acad. Sciences, **167**, 129 (1918); C.-B., **1919**, II, 41.

[114] Journ. Pharm. Chim. [6], **14**, 241 (1901); C.-B., **1901**, II, 956.

[115] Pharmac. Weekbl., **45**, 1210 (1908); Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **246**, 617 (1908); C.-B., **1908**, II, 1469, und **1909**, I, 46.

[116] Arch. Farmacol. sperim., **41**, 170 (1926); C.-B., **1927**, I, 2855.

Bei jedem Verfahren war zu prüfen:

1. Gestattet es die Aufschließung der beträchtlichen Substanzmengen, von denen man ausgehen muß, wenn es sich um Bestimmung kleinster Quecksilbergehalte handelt?

2. Sind die Reagenzien hinreichend quecksilberfrei zu beschaffen?

3. Ist die Aufschließung vollständig genug, um alles Quecksilber in anorganisches Salz überzuführen?

Bei dieser Prüfung zeigte sich, daß das erste Verfahren (mit Salpetersäure im Bombenrohr) sich nur zur Zerstörung von Zehntelgrammen organischen Materials eignet, also in unserem Falle, wo man von 50 bis 100 g ausgehen muß, nicht in Betracht kommt. Von den Reagenzien und Stoffen, die man zu den Aufschlußverfahren benötigt[117], waren hinreichend quecksilberfrei zu beschaffen: Salzsäure „für forensische Zwecke" (Schering-Kahlbaum) mit 0,02 bis 0,03 γ Quecksilber (je 100 ccm), Kaliumchlorat, Schwefelsäure „zur Analyse" mit 0,1 γ Quecksilber in 100 ccm, Chlor (aus der Bombe, unter Vermeidung von Gummischläuchen und -dichtungen), 0,02 γ in 100 Liter. Dagegen enthielt Salpetersäure „zur Analyse" 0,6 bis 2 γ in 100 ccm. Hinsichtlich der Reinheit der Reagenzien war demnach das Chlorverfahren und das Kaliumchlorat-Salzsäure-Verfahren den anderen vorzuziehen. Am vollständigsten wird dagegen organische Substanz mit dem Salpetersäure-Wasserstoffsuperoxyd-Gemisch zerstört.

Das im organischen Material vorhandene Fett setzt allen aufgeführten Aufschlußverfahren hartnäckigen Widerstand entgegen und bleibt als Rückstand nach der Zerstörung zurück. Es gelingt nicht, mit dem sonst ausgezeichnet wirkenden Salpetersäure-Wasserstoffsuperoxyd-Gemisch oder mit Natriumperoxyd und Natronlauge oder mit Chromat-Schwefelsäure, auch bei stundenlangem Kochen, Fett in Lösung zu bringen. Da es möglich schien, daß solche Fettrückstände bei Bestimmungen Quecksilber zurückhielten, hatte man bei keinem Aufschluß Gewähr, daß wirklich alles Quecksilber der Bestimmung zugeführt wurde. Nach man-

[117]) Eine Zusammenstellung der untersuchten Reagenzien: A. Stock, Naturwiss., **19**, 501 (1931), und A. Stock, F. Cucuel und H. Köhle, Ztschr. angew. Chem., **46**, 62 (1933).

chen vergeblichen Versuchen gelang es, das Fett in einem kleinen Lämpchen zu verbrennen; die Verbrennungsgase, mit denen das Quecksilber mitging, wurden mit flüssiger Luft in einem Kondensationsrohr abgekühlt und das Quecksilber im Kondensat durch Aufnehmen mit Chlorwasser, Elektrolysieren usw. bestimmt. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden dann die Rückstände, die von tierischem, quecksilberhaltigem Material nach Behandlung mit Chlor, Kaliumchlorat-Salzsäure und Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd übriggeblieben waren, auf ihren Quecksilbergehalt geprüft. Es zeigte sich, daß der Chloraufschluß im allgemeinen nur einen geringen Teil des Quecksilbers in Lösung bringt, also unbrauchbar ist. Harn dagegen wird durch dieses recht einfache Verfahren genügend zerstört. Mit dem Kaliumchlorat-Salzsäure-Verfahren läßt sich das im organischen Material vorhandene Quecksilber fast immer bis auf wenige Prozente finden; es besteht keine Gefahr, daß der Rückstand größere Mengen Quecksilber zurückhält. Das Fett, das nach Zerstörung von organischem Material mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd übrigbleibt, enthält nur etwa noch 0,4% Quecksilber. Ist also höhere Genauigkeit erforderlich, so ist dieses etwas umständlichere, aber vollständiger aufschließende Verfahren zu empfehlen; man muß jedoch dabei den Quecksilbergehalt der Reagenzien berücksichtigen und auch das von den Stickoxyden mitgeführte Quecksilber bestimmen, sobald es sich um besonders kleine Mengen handelt. Meist wird jedoch der einfachere Kaliumchlorat-Salzsäure-Aufschluß genügen.

2. Die Anreicherung des Quecksilbers.

Aus den sehr verdünnten Lösungen, die nach dem Aufschluß von Harn oder organischen Stoffen vorliegen, muß das Quecksilber, wie schon erwähnt, zuerst angereichert werden, bevor es zur Bestimmung gebracht werden kann. Dafür sind folgende Verfahren in Vorschlag gebracht worden:

a) Eindampfen der Lösung,
b) Niederschlagen auf Kupfer, Messing oder Zink,
c) Ausfällen des Quecksilbers mit Zinn-II-chlorid und Aufnehmen mit Gold,
d) elektrolytische Abscheidung und

e) Ausfällen des Quecksilbers aus den Lösungen unter Adsorption an gewisse Stoffe, wie Eiweiß, Kupfersulfid, Aluminiumhydroxyd.

a) Aus quantitativen Versuchen über die Flüchtigkeit des Quecksilbers aus Quecksilbersalzlösungen von W. Strecker und K. Conradt[118] geht hervor, daß es nicht angängig ist, Quecksilbersalzlösungen zur Anreicherung des Quecksilbers einzudampfen. Durchleiten von Kohlensäure durch eine Sublimatlösung führt schon bei Zimmertemperatur zu Quecksilberverlusten[119]. Unter diesen Umständen sind also auf dem Eindampfen der Flüssigkeit beruhende Verfahren, wie sie von E. Salkowski[120] für qualitative und von A. Klotz[121] für quantitative Untersuchungen angegeben wurden, nicht zu empfehlen. Bei einem Verfahren von L. Lloyd und W. Gardner[122] wird die Flüchtigkeit des Quecksilbers zur Abtrennung benutzt. Die organische Substanz wird mit Königswasser aufgeschlossen und mit überhitztem Wasserdampf bei 160 bis 170° behandelt. In dem Kühler, der zum Kondensieren des Wasserdampfes dient, befindet sich ein Kupferdrahtgewebe, das das Quecksilber aufnehmen soll. Das Verfahren eignet sich nur zum qualitativen Nachweis des Quecksilbers.

b) Zahllos sind die Vorschläge, das Quecksilber durch Niederschlagen auf Metallen aus Harn oder anderen organischen Flüssigkeiten anzureichern. So benutzten E. Ludwig[123] Kupferpulver, F. Müller[124] Kupferfeile, Hielbig[125] Kupferspäne, R. Winter-

---

[118] B., **53**, 2113 (1920); siehe auch L. Garnier, Journ. de Pharm. et de Chim. (7), **3**, 13 (1911); C.-B., **1911**, I, 757.

[119] A. Stock, H. Lux, F. Cucuel und H. Köhle, Ztschr. angew. Chem., **46**, 62 (1933).

[120] Ztschr. physiol. Chem., **72**, 387 (1911), und **73**, 401 (1911); C.-B., **1911**, II, 790.

[121] Ztschr. physiol. Chem., **92**, 286 (1914); C.-B., **1914**, II, 1287.

[122] Journ. Soc. Chem. Ind., **31**, 1109 (1913); C.-B., **1913**, I, 729.

[123] Wien. med. Jahrb., **1877**, 143; C.-B., **1877**, 603; Wien. med. Jahrb., **1880**, 395; C.-B., **1881**, 202; Ztschr. d. österr. Apothekerv., **43**, 54 (1889); C.-B., **1889**, I, 610; Wien. klin. Wochenschr., **1889**, Nr. 45, und **1890**, Nr. 28—32; C.-B., **1890**, II, 591; Pharm. Post, **25**, 1099 (1892); C.-B., **1892**, II, 941.

[124] Mitteil. med. Klin. Würzb., **2**, 357, Wiesbaden 1886; Ztschr. analyt. Chem., **26**, 670 (1886).

[125] Pharmaz. Z. Rußlands, **27**, 455 (1888); C.-B., **1888**, 1243.

NITZ[126] ein Kupferdrahtnetz, M. HOEHNEL[127] ein Kupferblech und E. JÄNECKE[128] eine Kupferspirale zur Abscheidung des Quecksilbers. P. FÜRBRINGER[129] und G. VULPIUS[130] schlagen das Quecksilber auf Messingwolle nieder, A. ALMÉN[131] auf einem Kupfer- oder Messingdraht, C. BRASSE[132] auf einem Messingdrahtnetz, K. ALT[133] auf Rauschgoldblättchen, L. LIEBERMANN[134] auf unechtem Blattgold. Nach einem Vorschlag von E. LUDWIG[123] behandeln S. BONDZÝNSKI[135], SCHUMACHER II und W. JUNG[136], P. FARUP[137] und E. BÜRGI[138] die Lösung mit Zink, um das Quecksilber anzureichern. Alle diese Verfahren führen, wie eigene Versuche zeigten, zu keinen zuverlässigen Ergebnissen. Gelingt es doch z. B. nicht, auf einem Kupferdraht 10 γ Quecksilber, das sich als Quecksilber-II-chlorid in 10 ccm Lösung befindet, selbst bei dreitägigem Schütteln quantitativ niederzuschlagen. Kupferpulver, Zink und Aluminium wirken auch nicht viel besser. Das sonst ausgezeichnete Verfahren von BODNÁR und SZÉP, bei dem das Quecksilber zusammen mit Kupfer auf einem Eisendraht ausgefällt wird, versagte ebenfalls bei Anwendung auf größere Flüssigkeitsmengen.

c) Während bei diesen Amalgamationsverfahren mit unedlen Metallen das Quecksilbersalz durch das Potentialgefälle reduziert wird, muß bei der Abscheidung auf Gold zuerst eine chemische

---

[126] Arch. Pathol. Pharmakol., **89**, 225 (1889); C.-B., **1889**, I, 812.

[127] Pharmaz. Zeitung, **45**, 126 (1900); C.-B., **1900**, I, 627.

[128] Ztschr. analyt. Chem., **43**, 547 (1904); C.-B., **1904**, II, 1760.

[129] Berl. klin. Wochenschr., **1878**, Nr. 23; Ztschr. analyt. Chem., **17**, 526 (1878); vergl. auch NOGA, Berl. klin. Wochenschr., **21**, 298, 359, 459.

[130] Arch. Pharmaz. / Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. [3], **14**, 344; C.-B., **1879**, 405.

[131] Svenska Läkare-Sällskapet Förhandlinger, Hygiea, **1885**, Nr. 8, und E. WELANDER, Nord med. Arkiv, **1886**, 18; Ztschr. analyt. Chem., **26**, 669 (1887).

[132] Compt. rend. de la soc. de biologie, **1887**, 297; Physiol. C.-B., **1887**, 477; Ztschr. analyt. Chem., **27**, 407 (1888).

[133] Deutsch. med. Wochenschr., **1886**, 642; C.-B., **1887**, 1573.

[134] Közgazdasági értesitő, **1885**; Jahresber. f. Tierchemie, **1885**; Chem.-Ztg., **10**, Reg. 216.

[135] Ztschr. analyt. Chem., **32**, 302 (1893); C.-B., **1893**, II, 156.

[136] Ztschr. analyt. Chem., **41**, 482 (1902).

[137] Arch. exp. Pathol. Pharmakol., **44**, 272 (1900); C.-B., **1900**, II, 213.

[138] Arch. exp. Pathol. Pharmakol., **54**, 439 (1906); C.-B., **1906**, I, 1463.

Reduktion durch Zinn-II-chlorid vorausgehen. A. JOLLES[139] benützte zur Abscheidung Goldpulver oder ein vergoldetes Platinwellblech. SCHUMACHER II und W. JUNG[140] fanden, daß die Methode von JOLLES zu niedrige Werte ergibt. Sie erhielten bessere Resultate, als sie die Lösung nach Zusatz von Zinn-II-chlorid durch einen Goldasbesttiegel[141] filtrierten.

d) Über die elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers habe ich in dem betreffenden Abschnitt bei der Besprechung der quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Quecksilber ausführlich berichtet. Die elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers wurde zuerst von F. C. SCHNEIDER[142], später von C. F. WOLFF[143] und JSCHEWSKI und RADZWIZKI[144] zum qualitativen Nachweis verwendet. H. BUCHTALA[145], A. JOUNG und F. TAYLOR[146] bestimmen das Quecksilber im Harn durch Elektrolyse am Golddraht. Nach Versuchen von JSCHEWSKI und RADZWIZKI gelingt es, noch 0,25 mg Quecksilber elektrolytisch nachzuweisen.

e) Da das Quecksilber in einer sehr verdünnten Lösung vorliegt, erhält man beim Behandeln von Harn oder einer anderen organischen Flüssigkeit mit einem Fällungsmittel, z. B. Schwefelwasserstoff oder Zinn-(II)-chlorid, keine Niederschläge, sondern

[139] Monatsh. Chem., **16**, 685 (1895); Ztschr. analyt. Chem., **35**, 636 (1896); Arch. exp. Pathol. Pharmakol., **44**, 159 (1900); C.-B., **1900**, I, 924; Monatsh. Chem., **21**, 352 (1900); C.-B., **1900**, II, 66; Ztschr. analyt. Chem., **39**, 230 (1900), und **42**, 716 (1903); C.-B., **1904**, I, 543.

[140] Arch. exp. Pathol. Pharmakol., **42**, 138 (1899); C.-B., **1899**, I, 1296; Ztschr. analyt. Chem., **39**, 12 (1900), und **41**, 461 (1902).

[141] Weitere Arbeiten über die Goldmethode: NEUMANN-WENDER, Chem.-Ztg., **1896**, 327; M. OPPENHEIM, Arch. f. Dermatol. und Syphilis, **56**, 340 (1901); Ztschr. analyt. Chem., **42**, 431 (1901); W. BECKERS, Arch. d. Pharmak., **251**. 4 (1913); C.-B., **1913**, I, 962; R. FABRE, Journ. Pharm. et Chim., **22**, 81 (1920); C. B., **1921**, II, 60.

[142] Wien. Akad. Ber., **40**, 239 (1860); J.-B. **1860**, 663.

[143] Rep. analyt. Chem., **3**, 114 (1883); C.-B., **1883**, 630.

[144] Journ. Russ. phys.-chem. Ges., **27**, 254 (1895); Ztschr. analyt. Chem., **37**, 343 (1898).

[145] Ztschr. physiol. Chem., **83**, 249 (1913); C.-B., **1913**, I, 1529; PREGL-Festschrift, 20 (1929).

[146] Journ. of biol. Chem., **84**, 377 (1929); C.-B., **1930**, I, 717; weitere elektrolytische Verfahren sind im Abschnitt über quantitative Bestimmung kleiner Quecksilbermengen aufgeführt.

kolloide Lösungen von Sulfid oder metallischem Quecksilber. Wohl gelingt es aber, diese kolloiden Stoffe an anderen Niederschlägen zu adsorbieren und dadurch niederzureißen. So erhitzen A. Almén[147] und F. Eschbaum[148] Harn mit etwas Traubenzucker und fügen dann eine zur Ausfällung der Phosphate hinreichende Menge Natronlauge zu; mit den Phosphaten wird das Quecksilber ausgefällt. Ohne Zusatz von Traubenzucker, allein durch Fällung der Phosphate, schlägt K. Enoch[149] das Quecksilber nieder. J. Malkes'[150] vermischt Harn mit Eiweiß, das er durch Ansäuren mit Essigsäure zur Ausfällung bringt[151]. W. Böttger und R. Heinze[152] setzen einer stark verdünnten Quecksilbersalzlösung Diphenylcarbazid zu und fällen die Quecksilberdiphenylcarbazidverbindung durch Zusetzen von Elektrolyten (Aluminiumsulfat) in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen aus. M. Perelstein und A. J. Abelin'[153] kochen die Lösung mit Eisenchlorid und Natriumazetat. M. Jean'[154] behandelt verdünnte Lösungen mit Formalin oder mit Natriumthiosulfat und absorbiert den Niederschlag an Calciumcarbonat. G. F. Glaser und A. Isenburg[155] behandeln die Lösung mit Aluminiumsulfat und Ammoniak.

Am besten bewährte sich die Fällung als Sulfid. H. Booth, E. Schreiber und K. Zwick[156] fällen mit Schwefelwasserstoff und absorbieren an Manganhydroxyd. Sehr schön läßt sich Quecksilbersalz in salzsaurer Lösung zusammen mit Kupfersulfat (als Sulfid) ausfällen, ein Verfahren, das zuerst von P. E. Raaschou[157],

[147] Svenska Läkare-Sällskapet Förhandlinger, Hygiea, **1885**, Nr. 8; Ztschr. analyt. Chem., **26**, 669 (1887).

[148] Deutsche med. Wochenschr., **26**, 52 (1900); C.-B., **1900**, I, 628.

[149] Ztschr. öffentl. Ch., **13**, 307 (1907); C.-B., **1907**, II, 1270.

[150] Chem.-Ztg., **24**, 816 (1900).

[151] Über die Eiweißfällung siehe auch B. Bardach, C.-B. f. innere Med., **22**, 361 (1901); Ztschr. analyt. Chem., **40**, 534 (1901), und **41**, 461 (1902).

[152] Ztschr. Elektrochem., **22**, 69 (1916); C.-B., **1916**, I, 905.

[153] Münchn. med. Wochenschr., **62**, 1181 (1915); Ztschr. analyt. Chem., **56**, 367 (1915).

[154] Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, **68**, 102 (1930), und **3**, 176 (1931); C.-B., **1930**, II, 2676, und **1932**, I, 1271.

[155] Chem.-Ztg., **33**, 1258 (1919).

[156] Journ. Amer. chem. Soc., **48**, 1815 (1926); Ztschr. analyt. Chem., **70**, 467 (1926).

[157] Ztschr. analyt. Chem., **49**, 172 (1910).

dann von S. Lomholt und J. A. Christiansen[158] und H. Palme[159] angewendet wurde. Das Verfahren hat sich bei Hunderten von Analysen, die Stock und Mitarbeiter damit ausführten, als unbedingt zuverlässig erwiesen. Es gelingt damit, noch 0,02 γ Quecksilber in 1 Liter Flüssigkeit auszufällen.

3. Beschreibung der Methode von Stock und Mitarbeitern.

Der Aufschluß: Die Art des Aufschlusses richtet sich nach dem zu untersuchenden Material.

1. Blut, Milch, Stuhl, Tierkörper u. dergl.: Etwa 100 g werden in einem großen Erlenmeyer-Kolben mit 2 g Kaliumchlorat (feste Stoffe hat man zuvor gut zerkleinert) und 50 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Das Gemisch schüttelt man kräftig durch und läßt es einen Tag stehen (wobei das Gefäß mit einer Kristallisierschale verschlossen wird). Dann gibt man nochmals 2 g Kaliumchlorat und 50 ccm Salzsäure zu und läßt Chlor und Chlordioxyd weitere 24 Stunden einwirken. Man wiederholt dies so oft, bis die Substanz weitgehend zerfallen und zerstört ist, erhitzt dann bei lose bedecktem Gefäß einige Stunden auf dem Wasserbad, so daß sich das Chlor verflüchtigt, und filtriert oder nutscht je nach dem Volumen des Rückstandes ab. Das Filtrat verdünnt man auf ein Volumen von 500 ccm (oder entsprechend mehr, wenn man mehr als 100 ccm Salzsäure zugegeben hat).

2. Rüben oder anderes pflanzliches Material: Etwa 100 g werden gut zerkleinert, in einem Erlenmeyer-Kolben mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Substanz weitgehend zerfallen ist, dann mit 4 g Kaliumchlorat in kleinen Anteilen, so daß keine zu heftige Reaktion eintritt, versetzt. Nach 24 Stunden nutscht man ab und verdünnt auf ein Volumen von 500 ccm.

3. Harn: In etwa 1 Liter Harn, der sich in einem Erlenmeyer-Kolben befindet — beim Umgießen aus einem Sammel- oder Versandgefäß ist dieses sorgfältig mit Chlorwasser auszuspülen und darauf zu achten, daß alle Ablagerungen mit zur

[158] Biochem. Ztschr., **55**, 216 (1913), und **81**, 356 (1917); C.-B. **1913**, II, 1616, und **1917**, II, 194.

[159] Ztschr. physiol. Chem., **89**, 345 (1914).

Analyse kommen — leitet man bei gewöhnlicher, aber nicht zu niedriger Temperatur (siehe unten) etwa eine Viertelstunde einen kräftigen Chlorstrom ein. Dann erhitzt man die Flüssigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, wobei der Kolben mit einer Kristallisierschale bedeckt ist. Nach Abkühlen wird nochmals eine Viertelstunde mit Chlor behandelt, eine halbe Stunde erwärmt und alles wiederholt, bis zur Entfärbung der Flüssigkeit. Dann beläßt man den lose verschlossenen Kolben auf dem Wasserbad, bis sein Inhalt nicht mehr nach Chlor riecht. Die Flüssigkeit wird dabei oft dunkelbraun. Man läßt sie erkalten und versetzt mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure. Der ungelöst gebliebene Rückstand wird nicht entfernt, da er das Absetzen des Sulfidniederschlages erleichtert.

Nimmt man die erste Chlorbehandlung des Harns bei zu tiefer Temperatur vor, etwa bei 10° oder darunter, so können infolge von Bildung größerer Chlorstickstoffmengen sich Explosionen ereignen, sobald das Gefäß auf dem Wasserbad erhitzt wird. Es empfiehlt sich immer, die Flüssigkeit während des ersten Erwärmens etwas zu bewegen.

Die Abtrennung des Quecksilbers: Man gibt zur Lösung 20 mg Kupfer als Sulfat und leitet Schwefelwasserstoff ein, zuerst einige Minuten in der Kälte, dann unter Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad bis zum Absitzen des Niederschlages und schließlich noch während des Erkaltens. Man läßt im verschlossenen Gefäß über Nacht stehen und dekantiert durch ein Filter ab (bei Verwendung von Kantkolben kann man sich das Filtrieren meist sparen). Das Filtrat kommt in den Kolben zurück und wird mit 20 ccm Wasser verrührt. Dann füllt man das Gefäß mit Chlorgas und läßt es bis zur Durchchlorierung des Niederschlags verschlossen unter häufigem Schütteln stehen. Man gießt dann das Chlorgas vorsichtig ab und filtriert die blaue Lösung von Schwefel, Filterfasern und organischen Substanzen in einem Kantkolben von 100 ccm ab. Das Filtrat wird angesäuert, wie oben ein zweites Mal mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Niederschlag in einem Filter (6 cm Durchmesser) gesammelt, das Filter in den Kolben zurückgebracht und ausgebreitet. Das Sulfid wird mit 5 bis 10 ccm Wasser aufgeschlämmt und in Chlor gelöst und die Lösung durch ein kleines Filter (3 bis 4 cm Durchmesser)

zur Beseitigung von Schwefel und Filterfasern in ein 20-ccm-Becherglas filtriert.

Abscheidung und Messung des Quecksilbers: Es lassen sich Mengen von 1000 bis 0,1 γ Quecksilber bestimmen. Bei größeren Mengen als 500 γ scheidet sich das Metall in schwammiger Form aus, so daß die Bestimmung auf die sonst übliche Weise nicht möglich ist. Deshalb elektrolysiert man in solchen Fällen zuerst einige Stunden, nimmt den Draht heraus und elektrolysiert unter Verwendung eines zweiten Drahtes zu Ende. Um das Quecksilber abzudestillieren, bringt man dann beide Drähte in ein Röhrchen.

Der Elektrolyt: Die Lösung enthält das Quecksilber als Chlorid, 20 mg Kupfer, Chlor und Spuren von Salz- und Schwefelsäure. Das Volumen beträgt etwa 15 ccm. Man säuert mit 2 ccm konzentrierter Salzsäure an (gut durchrühren).

Die Apparatur: Wie bei der Elektrolyse ohne Kupfer mit folgenden Änderungen. Der als Anode verwendete Platindraht wird unten V-förmig gebogen und der Kathode möglichst gleichmäßig gegenübergestellt. Den Kathodendraht (13 cm freie Länge) versieht man mit vier Windungen.

Die Elektrolyse: Die Elektroden müssen wiederum schon unter Spannung stehen, wenn sie mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Die Spannung ist so zu wählen, daß ein gleichmäßig kristallinischer Kupferüberzug entsteht. Bei unserer Apparatur war die geeignetste Spannung 1,48 $\pm$ 0,02 Volt.

Trocknen des Drahtes: Nach Beendigung der Elektrolyse schiebt man die Kapillare etwas hoch[160], ersetzt die Lösung durch destilliertes Wasser und läßt unter Strom eine halbe Stunde stehen. Dann wird das Stück des Drahtes, das in der Kapillare steckte, abgeschnitten. Das andere Stück, an dem das Kupfer und Quecksilber abgeschieden ist, wird mittels zweier Pinzetten gerade gebogen, durch einmaliges Umbiegen auf eine Länge von 7 cm gebracht und mindestens eine Stunde über Chlorcalcium getrocknet.

Die Destillationsröhrchen werden wie bei der Ana-

[160] Fallen dabei Kristalle in größerer Anzahl ab — Verlust weniger Kriställchen schadet nicht, da sie verhältnismäßig quecksilberarm sind — so klopft man die übrigen lose sitzenden auch noch herunter, löst sie durch Einleiten von Chlor und elektrolysiert die Lösung unter Verwendung eines neuen Drahtes.

lyse ohne Kupfer vorbereitet, aber nach dem Ausziehen der Kapillare noch mit Natronlauge befeuchtet. Zu diesem Zweck taucht man das linke Ende einige Zentimeter tief in konzentrierte Natronlauge ein, läßt den im Röhrchen haftenden Tropfen bis zur Verengung gleiten und entleert das Röhrchen wieder nach links. Man säubert es äußerlich mit Filtrierpapier und erhitzt es allmählich unter Luftdurchleiten (die ablaufende Natronlauge wird mit Filtrierpapier aufgenommen), bis das Glas die Flamme gelb färbt.

Für die Destillation und Ausmessung gilt die für die Analyse ohne Kupfer gegebene Vorschrift.

Bei der Deutung von Analysenergebnissen muß man außerordentlich vorsichtig und kritisch zu Werke gehen. Es hat sich gezeigt, daß fast alle Reagenzien Quecksilber enthalten. Man muß sich deshalb bei Bestimmungen von Quecksilbermengen unter 20 γ stets vorher davon überzeugen, daß die zur Analyse verwendeten Reagenzien (Chlor, Kaliumchlorat, Salzsäure, auch Filtrierpapier usw.) nicht eine zu große Quecksilbermenge enthalten. In stark quecksilberhaltigen Laboratorien kann man keine zuverlässige Bestimmung ausführen, da Quecksilberdampf von unbedeckt stehenden, besonders von chlorhaltigen Flüssigkeiten verhältnismäßig schnell aufgenommen wird. Sind Quecksilbermengen unter 1 γ zu erwarten, so sollte stets eine ebenso durchgeführte Blindanalyse gemacht werden[161]. Auch die mit der größten Sorgfalt ausgeführte Blindanalyse ergibt stets eine kleine Quecksilbermenge (0,01 bis 0,02 γ). Deshalb genügt es nicht, in irgendeinem Stoffe Quecksilber qualitativ nachzuweisen. Man kann die Anwesenheit von Quecksilber nur dann als erwiesen betrachten, wenn die gefundene Quecksilbermenge deutlich über die bei der Blindanalyse erhaltene Menge hinausgeht. Bei der Bewertung von Harnanalysen ist zu beachten, daß der Harn auch von quecksilberfremden Personen durchschnittlich 1 bis 2 γ Quecksilber je Liter enthält[162]. Auch sonst sind kleine Mengen Quecksilber in Nahrungsmitteln, Ackerboden, in Pflanzen und Tieren usw. weit verbreitet.

---

[161] Die Fehlerquellen sind ausführlich in den von STOCK und Mitarbeitern veröffentlichten Arbeiten besprochen (siehe Anm. 1).

[162] Darüber werden STOCK und CUCUEL demnächst berichten.

IV. Nachweis und Bestimmung kleiner Quecksilbermengen in der Luft.

Da das metallische Quecksilber hauptsächlich dadurch für die damit arbeitenden Personen gefährlich wird, daß es schon bei gewöhnlicher Temperatur einen erheblichen Dampfdruck besitzt und durch Einatmen in die Lunge und damit in den Blutkreislauf aufgenommen wird, ist die Untersuchung der Luft in quecksilberverseuchten Arbeitsräumen eine wichtige analytische und gewerbehygienische Aufgabe. Eine geeignete Methode muß es ermöglichen, Quecksilbermengen von 14 mg — einer der Sättigung bei 20° entsprechenden Menge — bis herab zu 1 γ im Kubikmeter nachzuweisen und zu bestimmen.

1. Qualitativer Nachweis.

Leider ist es bis heute noch nicht möglich gewesen, ein einfaches, genügend empfindliches Reagens für Quecksilberdampf zu finden. Die Methode von FARADAY[163], der an der Bleichung eines Goldblattes das Quecksilber nachwies, ist nur für große Mengen anwendbar. MERGET[164] bringt in den zu untersuchenden Raum Streifen mit Silbernitrat, Platinchlorid oder Goldchlorid getränkten Filtrierpapiers und stellt die Anwesenheit von Quecksilber an der Schwärzung des Filtrierpapiers fest. KUNKEL und FESSEL[165] leiten Luft durch ein Rohr über Jodkristalle. Bei Anwesenheit größerer Mengen Quecksilbers erhalten sie rotes Quecksilberjodid. E. SSELIVAN[166] benützt zum Nachweis von Mengen über 3 mg Quecksilber im Kubikmeter eine Farbreaktion mit Goldchlorid und Kaliumjodid. Auch das Selensulfidpapier, wie es von B. NORDLANDER[167] vorgeschlagen wurde, gibt nur bei einer Quecksilbermenge von 500 γ im Kubikmeter eine Schwärzung. Alle diese Versuche zeigen deutlich, daß es nicht möglich ist, mit Hilfe von

[163] Schw., **32**, 482 (1821); Pogg, **9**, 7 (1827).

[164] Compt. rend. Acad. Sciences, **73**, 1356 (1875); Ztschr. analyt. Chem., **14**, 191 (1875).

[165] Verhandl. phys.-med. Ges. Würzburg N. F., **33**, 1 (1899).

[166] Gigiena truda, **4**, 85 (1926); Ber. ges. Physiol., **39**, 134 (1926); C.-B., **1927**, II, 311.

[167] Ind. eng. Chem., **19**, 518 und 522 (1927); C.-B., **1927**, II, 1872.

Reagenzpapieren oder mit anderen einfachen Mitteln Quecksilber in der Luft nachzuweisen.

2. Quantitative Methoden.

Quecksilber in der Luft muß, bevor es auf chemischem Wege zur Bestimmung gebracht werden kann, zuerst angereichert werden. Dazu sind drei Methoden ausgearbeitet worden:

1. Adsorption durch Goldblatt.
2. Aufnahme des Quecksilbers durch Gemische von Wasser und einem Oxydationsmittel.
3. Kondensation des Quecksilbers mit flüssiger Luft.

Dagegen ist eine Anreicherung des Quecksilbers bei spektroskopischen Verfahren überflüssig.

1. Goldblattmethode: Zur quantitativen Bestimmung leitete Renk'[168] quecksilberhaltige, getrocknete Luft durch drei kleine, locker mit Goldblatt ausgestopfte Erlenmeyer-Kölbchen; die Gewichtszunahme dieser Kölbchen soll dann dem Gewicht des durch die Apparatur geführten Quecksilberdampfes entsprechen. Hilger und von Raumer[169] benutzen dieselbe Methode, nur unter Abänderung der Form der Absorptionsgefäße, indem sie die Luft durch ein Rohr mit Blattgold leiten. Kunkel'[170] hat zuerst Bedenken gegen die Methode erhoben, da durch das Gold nicht alles Quecksilber zurückgehalten wird. Zu demselben Ergebnis kam B. Nordlander'[171], der feststellte, daß ein beträchtlicher Teil des Quecksilbers nicht absorbiert wird. Neuere Versuche über die Zuverlässigkeit der Goldblattmethode sind von F. Gerstner'[172] unter Anwendung des mikrometrischen Verfahrens zur Bestimmung des Quecksilbers und durch Vergleich mit der Methode von Stock und Heller, bei der das Quecksilber durch flüssige Luft kondensiert wird (siehe unten), unternommen worden. Gerstner fand, daß Goldasbest und Blattgold das Queck-

[168] Arbeiten kaiserl. Gesundheitsamt, **5**, 113 (1889); C.-B., **1889**, I, 635.

[169] Bericht über die 10. Versammlung der freien Vereinigung bayr. Vertreter der angew. Chem. 1891; Chem.-Ztg., **15**, 1055 (1891); C.-B., **1891**, II, 484. 2. Arbeit: Forschungsbuch über Lebensmittel usw., **1**, 32 (1893).

[170] Sitzungsbuch d. phys.-med. Ges. 1892, 23. Januar.

[171] Ind. Engin. Chem., **19**, 522 (1927); C.-B., **1927**, II, 1872.

[172] Dissertation, Karlsruhe 1931.

silber bei geringer Strömungsgeschwindigkeit zwar quantitativ zurückhalten. Es war jedoch nicht möglich, das Quecksilber auf andere Weise als durch Wägen auf dem Goldblatt zu bestimmen; denn das Quecksilber wird von dem verwendeten Goldasbest oder Goldblatt so stark festgehalten, daß es auch durch längeres Erhitzen nicht abdestilliert und auf die übliche Weise mikrometrisch bestimmt werden kann. Da das gewichtsanalytische Verfahren nicht hinreichend empfindlich ist und keine Gewähr gibt, daß alles, was zur Wägung gebracht wird, auch wirklich Quecksilber ist, kommt das auch keineswegs billige Goldblattverfahren für die Praxis nicht mehr in Frage.

2. Zur Anreicherung des Quecksilbers aus Luft haben zuerst KUNKEL und FESSEL[173] vorgeschlagen, Luft mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch Absorptionsröhren, die mit rauchender Salpetersäure gefüllt sind, zu saugen. Eine neuere Methode stammt von P. MÉNIÈRE[174]. Die quecksilberhaltige Luft wird mit Salpetersäuredämpfen gemischt und mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 60 l in der Stunde durch einen Absorptionsapparat geleitet. MÉNIÈRE erhält so das Quecksilber in 200 ccm Salpetersäure. Bevor er das Quecksilber bestimmen kann, muß er diese Salpetersäure zuerst eindampfen, was zu Quecksilberverlusten führen kann. In Königswasser versuchte J. A. TURNER[175] das Quecksilber zu sammeln; wie jedoch NORDLANDER[171] nachwies, ist die Methode unzuverlässig. Bei allen diesen Verfahren erhält man das Quecksilber in mehr oder minder großen Mengen Säure, was einer weiteren Verarbeitung große Hindernisse entgegenstellt.

In dieser Beziehung wirkt die Verwendung von Chlor oder Brom als Oxydationsmittel und von Wasser zur Absorption der gebildeten Quecksilberhalogenide günstiger. Ein solches Verfahren wurde zuerst von A. BLOMQUIST[176] angewandt. BLOMQUIST vergast den zu untersuchenden Raum mit Chlor (aus Kaliumchlorat und Salzsäure in offenen Schalen entwickelt) und saugt etwa 4 m^3 Luft

[173] Verhandl. phys.-med. Ges. Würzburg, N. F., **33** (1899).

[174] Compt. rend. Acad. Sciences, **146**, 754 (1908); C.-B., **1908**, I, 1949.

[175] U. S. Public Health Repts., **39**, 329 (1924); Chem. Metalurg. Engineering, **30**, 980 (1924); C.-B., **1924**, II, 1380; siehe auch JORDAN und BARROWS, Ind. and Engin. Chem., **16**, 898 (1924).

[176] Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges., **23**, 29 (1912); C.-B., **1913**, I, 1126.

durch drei Absorptionsröhren (die zwei ersten mit 100 ccm verdünnter Salzsäure und etwas Zinn-(II)-chlorid, die letzte mit Kalilauge angefüllt). Das Verfahren ist sehr umständlich und auch in den meisten mit Metallgeräten ausgerüsteten Räumen nicht ausführbar. B. L. MOLDAWSKIJ[177] mischt der zu untersuchenden quecksilberhaltigen Luft etwas Brom bei und leitet diese durch einen mit 2 ccm Wasser gefüllten Absorptionsapparat. Er kann deshalb nur so wenig Absorptionsflüssigkeit verwenden, weil er, um das Quecksilber kolorimetrisch bestimmen zu können, die Lösung im Exsikkator über Natronlauge eindampfen muß. Wir haben uns davon überzeugt, daß es möglich ist, mit Brom und Wasser Quecksilbermengen, die größer als 1 γ im Kubikmeter sind, zurückzubehalten, und haben die Methode für die mikrometrische Bestimmung abgeändert (größere Flüssigkeitsmengen, Vermeidung von Gummidichtungen usw.)[178].

3. Auch noch die geringsten Mengen Quecksilber lassen sich quantitativ durch Kühlen mit flüssiger Luft niederschlagen (A. STOCK und R. HELLER[179]). Man saugt mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ein mit der Gasuhr gemessenes Volumen Luft durch ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr. Das Quecksilber wird nach Beendigung des Versuches dann in bekannter Weise mit Chlorwasser aufgenommen, der Elektrolyse unterzogen, destilliert usw. Die Anreicherung läßt sich nach einem bis jetzt unveröffentlichten Verfahren von STOCK und CUCUEL auch mit flüssigem Stickstoff durchführen. Dabei wird der Unterschied in den Siedepunkten von Stickstoff und Luft dazu benutzt, durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff die atmosphärische Luft in einem Kolben zu kondensieren. Man behandelt die kondensierte Luft mit Chlor und läßt sie langsam wieder verdampfen. Das Quecksilber, das dann zurückbleibt, wird mit Chlorwasser aufgenommen und wie oben analysiert.

4. Ein in der Ausführung einfaches, aber apparativ sehr an-

[177] Hygiena, besopasnostni pathalogia truda **10** (1930); Ref.: Fortschr. d. Med., **5**, 208 (1931); Shurnal prikladnoi Chimii, **3**, 955 (1930); C.-B., **1931**, I, 1644.

[178] Versuchsergebnisse und Analysenvorschrift werden in einer demnächst erscheinenden Arbeit von A. STOCK und F. CUCUEL veröffentlicht werden.

[179] Ztschr. angew. Chem., **39**, 466 (1926).

spruchsvolles spektroskopisches Verfahren haben K. Müller und P. Pringsheim[180] ausgearbeitet. Dieses Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Quecksilberdampf imstande ist, eine bestimmte, im Spektrum des Quecksilberbogenlichts enthaltene Linie mit der Wellenlänge 2536,5 Å, die sogenannte Resonanzlinie des Quecksilbers, selektiv zu absorbieren. Von dem Flammenbogen einer Quecksilberlampe wird der mittlere Teil mittels einer Linse aus Quarz auf das Fenster einer Resonanzlampe (eines hochevakuierten Gefäßes, das in einem Ansatzrohr einen Tropfen Quecksilber enthält) abgebildet. Die einfallende Strahlung wird in der Resonanzlampe, soweit sie der Resonanzlinie angehört, teilweise absorbiert und nach allen Seiten als „Resonanzlicht" reemittiert. Ein Teil dieses Resonanzlichtes wird mittels einer Linse parallel gemacht, durchsetzt das Absorptionsrohr, in dem sich die quecksilberhaltige Luft befindet, und wird schließlich mittels einer zweiten Linse auf der Kathode einer Photozelle konzentriert. Der durch die Strahlung erzeugte Photostrom wird gemessen, ebenso der Photostrom, der bei einem mit quecksilberfreier Luft gefüllten Absorptionsrohr entsteht. Aus dem Verhältnis dieser beiden Photoströme läßt sich dann die Absorption im Quecksilberdampf und daraus der Quecksilbergehalt der Luft errechnen. Die Methode läßt sich bei Quecksilbermengen von 500 bis 5 γ im Kubikmeter anwenden.

3. Beschreibung der Methode von Stock und Heller.

Einige 100 l Luft werden unter Vermeidung von Gummischläuchen durch ein doppeltes, dünnwandiges U-Rohr (Abb. 5), das sich in einem Dewargefäß mit flüssiger Luft befindet, gesaugt.

Die Luft wird dabei links durch ein längeres, nach unten umgebogenes Rohr in einiger Entfernung von dem Dewargefäß aufgenommen, damit nicht aus dem Dewar verdampfende Luft in das U-Rohr gelangt. Das doppelte U-Rohr ist 25 cm lang; erster und dritter Schenkel sind 20 mm, zweiter und vierter 10 mm weit. Der vierte Schenkel ist unter Zwischenschaltung eines Schliffansatzes mit einem Gummischlauch an eine Gasuhr und an die

[180] Naturwiss., **18**, 364 (1930); Diss. K. Müller, Berlin 1930; Ztschr. Physik, **65**, 739 (1930).

Wasserstrahlpumpe angeschlossen. Das Quecksilber wird quantitativ in dem U-Rohr niedergeschlagen, wenn die Strömungsgeschwindigkeit 60 l in der Stunde nicht überschreitet. Kurz vor Beendigung der Quecksilberkondensation hält man vor das linke, umgebogene Ende ein mit Chlor gefülltes Gefäß, so daß das Chlor

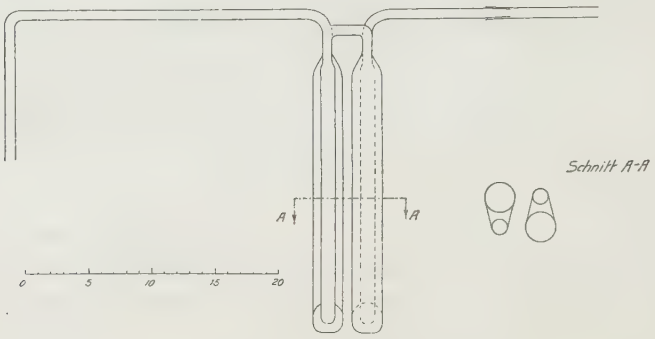


Abb. 5.

in das U-Rohr eingesaugt und dort niedergeschlagen wird. Dann öffnet man rechts die Schliffverbindung, entfernt aus dem Dewargefäß die flüssige Luft und läßt aus dem Kondensationsgefäß, das in den leeren Dewar zurückgehängt wird, die mitkondensierte Kohlensäure langsam verdampfen. Das kondensierte Quecksilber wird dann durch dreimaliges Ausspülen mit Chlorwasser aufgenommen und in üblicher Weise durch Elektrolysieren, Destillieren usw. bestimmt. Das Chlor stört die Elektrolyse nicht, macht es jedoch notwendig, die Destillationsröhrchen mit Natronlauge zu behandeln.

Bücherschau.

Tables of Cubic Crystal Structure of Elements and Compounds. By I. E. Knaggs, Ph. D., and B. Karlik, Ph. D., with a Section on Alloys by C. F. Elam, M. A., D. Sc.; 90 Druckseiten, Preis 11/6 d. netto. Verlag Adam Hilger, Ltd., London.

Die Verfasser haben sich der großen Mühe unterzogen, die in der gesamten Weltliteratur verstreuten Angaben über Röntgendaten kubischer (tesseraler) Kristalle in übersichtlicher Form tabellarisch zusammenzustellen. Die erste Tabelle betrifft Elemente und anorganische Verbindungen, alphabetisch geordnet; eine Ergänzungstabelle organische Substanzen. Diese Tabellen enthalten die chemischen Formeln und die Hinweisnummern auf die folgenden Tabellen. Die zweite Tabelle ordnet die Substanzen nach der Kantenlänge des Elementarkörpers (Würfelkante) und der Angabe, ob einfach primitives, flächenzentriertes, oder raumzentriertes Gitter vorliegt, und enthält wichtige Anmerkungen. Der dritte Abschnitt ist das zugehörige Autorenregister mit 800 Zitaten.

Der zweite Teil des Buches betrifft die von C. F. Elam zusammengestellten Legierungen und ist nach denselben Gesichtspunkten geordnet. Am Schlusse sind noch leere Notizblätter aufgenommen, um Berichtigungen und Ergänzungen vorzunehmen.

Das Buch wird sicherlich dem Chemiker von Nutzen sein, da gerade die kubischen Kristalle den größten Prozentsatz der untersuchten Strukturen stellen. Für die anderen Systeme bleibt allerdings nur P. P. Ewald's und C. C. Hermann's „Strukturbericht" in der Zeitschrift für Kristallographie.

H. Leitmeier.

Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferro-Legierungen. Unter besonderer Berücksichtigung der legierten Stähle. Von J. Kassler, Vorstand des chemischen Laboratoriums der Poldi-Hütte. Aus der Sammlung: „Die chemische Analyse", herausgegeben von Prof. Dr. W. Böttger, Leipzig, Band 31. Verlag Ferdinand Enke in Stuttgart. Preis geheftet RM 17·80, geb. RM 19·60.

Der Verfasser hat sich in dankenswerter Weise der Aufgabe unterzogen, in einer Monographie in übersichtlicher Form die derzeitigen Analysenmethoden für Roheisen, Stahl und Ferro-Legierungen zusammenzustellen. Die angeführten Bestimmungsmethoden für die einzelnen Elemente sind auf Grund von Erfahrungen, die der Verfasser während seiner dreißigjährigen Tätigkeit als Chemiker eines modernen Edelstahlwerkes gesammelt hat, ausgewählt. Dadurch haben nur solche Methoden Aufnahme gefunden, die, weitestgehend erprobt, sich vollauf bewährt haben. Bei der Auswahl der Bestimmungsmethoden wurde auf

die Genauigkeit, Einfachheit und Raschheit in der Durchführung besonders Wert gelegt.

Das Buch umfaßt zwei Teile, wovon im ersten Teil die Bestimmungsmethoden der Elemente im Roheisen und Stahl eingehend behandelt werden. Hierbei sei besonders hervorgehoben, daß bei den beschriebenen Methoden auf die gleichzeitige Anwesenheit der verschiedenen im Stahl vorkommenden Elemente weitestgehend Rücksicht genommen wurde. Am Schluß des ersten Teiles wird die mikrochemische Bestimmung von Kohlenstoff, Mangan, Chrom und Nickel beschrieben, wodurch zum ersten Male die Methoden der Mikrochemie in einem analytischen Werke, das vornehmlich für die Praxis der Hüttenlaboratorien bestimmt ist, aufgenommen wurden.

Im zweiten Teil des Werkes werden die Methoden für die Analyse von Ferro-Legierungen eingehend beschrieben, was bisher in gleich übersichtlicher und zusammenfassender Form noch nicht erfolgt ist.

Das vorliegende schön ausgestattete Buch ist sowohl für den in der Praxis stehenden Analytiker als auch für den Anfänger geeignet; es wird infolge seiner Übersichtlichkeit zweifellos im praktischen Laboratoriumsbetrieb wertvolle Dienste leisten und kann daher bestens empfohlen werden. M. Niessner.

Prof. Dr. Julius Schmidt †. Jahrbuch der organischen Chemie, XIX. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1932. Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1933.

Der heuer erschienene Band des Jahrbuches der organischen Chemie wurde von Prof. Dr. Julius Schmidt noch vollständig bearbeitet. Vor der Drucklegung des Buches wurde der verdienstvolle und hochgeschätzte Autor durch den Tod seinem arbeitsreichen Leben entrissen.

Der XIX. Jahrgang bringt einen vortrefflichen Überblick über die im Jahre 1932 auf dem Gebiete der organischen Chemie erschienene Literatur. Der schwierigen Aufgabe, aus der Fülle der Literatur alles Wesentliche aufzunehmen und im richtig gewählten Umfange wiederzugeben, ist der Autor vollauf gerecht geworden. Das Buch umfaßt 360 Seiten und bringt den Stoff in der gleichen, bisher eingehaltenen Anordnung. Der allgemeine Teil zerfällt in drei Abschnitte: Organisch-analytische Methoden, Stereochemie und physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen. Auf dem Gebiete der organisch-analytischen Methoden, auf welches hier etwas näher eingegangen werden soll, überwiegen die mikrochemischen Untersuchungen. Besonders ausführlich wurde die Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen auf acidimetrischem Wege nach F. Vieböck wiedergegeben, ferner die Untersuchungen von J. Pirsch über den Ausbau der Molekulargewichtsbestimmung nach Rast durch Anwendung verschiedener, zum Teil niedriger schmelzender Lösungsmittel mit großer molarer Schmelzpunktsdepression. Auch die Untersuchungen von J. Lindner über Fehlerquellen in der Elementaranalyse sowie von R. Kuhn und H. Roth über Mikrobestimmung von Isopropylidengruppen und von A. Friedrich über Verbrennungsmethodik in der Mikroelementaranalyse wurden im Rahmen des Literaturberichtes eingehender behandelt.

Der spezielle Teil des Buches, auf welchen 306 Seiten entfallen, ist ebenfalls in drei große Abschnitte gegliedert. Das erste Buch umfaßt die Chemie der Methanderivate oder aliphatischen Substanzen. Zur besseren Übersicht ist dieser Teil wieder in 16 Gruppen unterteilt, und zwar nach einzelnen Körperklassen, wie z. B. Kohlenwasserstoffe, Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe, Metallverbindungen von Alkylen, einwertige Alkohole, mehrwertige Alkohole, Aldehyde und Ketone, Dialdehyde, Diketone und Ketoaldehyde, Ureide und Purinderivate usw. Dadurch ist es möglich, im Rahmen des Gesamtbildes auch den Literaturbericht eines bestimmten, engeren Gebietes rasch zu finden, bezw. zu überblicken. Besonders wertvoll erscheint in diesem Abschnitte die eingehende Behandlung der Kohlehydrate, welches Gebiet wieder nach Monosen, Biosen und Polyosen getrennt referiert wird. Bei dem großen Umfange der auf dem Gebiete der Zuckerchemie erscheinenden Literatur ist die übersichtliche Darstellung der wesentlichen Fortschritte eines Arbeitsjahres von nicht zu unterschätzender Bedeutung.

Das zweite Buch umfaßt die Chemie der carbocyklischen Verbindungen, das dritte Buch die Chemie der heterocyklischen Verbindungen. Beide Teile sind wieder nach Klassen unterteilt. Einen breiten Raum nimmt das Kapitel über Pflanzenalkaloide ein, welches zur rascheren Übersicht der Literatur nach den verschiedenen Gruppen der Alkaloide geordnet ist. Spezielle Gebiete der Biochemie, wie Hormone, Eiweißstoffe, Enzyme, werden in eigenen Abschnitten besprochen. Trotz des umfangreichen Stoffes, der hier wiedergegeben wird, war es möglich, zahlreiche, zum Teil sehr ausgedehnte Formelbilder aufzunehmen, um die behandelte Materie gut zu veranschaulichen. Der Druck und die Aufmachung des Buches ist gefällig und hinterläßt einen sehr guten Eindruck. Es ist nur zu wünschen, daß J. SCHMIDT's Jahrbuch der organischen Chemie wieder weitere Freunde findet und ein großer Leserkreis zum Nutzen aller wird.

A. FRIEDRICH.

Die Praxis des organischen Chemikers. Von L. GATTERMANN, bearbeitet von HEINRICH WIELAND. 23. Auflage. XII, 417 S. Gr.-8°. Mit 55 Abbildungen im Text. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1933. Preis geb. 13.50 RM.

Das Erscheinen der 23. Auflage dieses Werkes stellt den besten Beweis für die Unentbehrlichkeit desselben dar; dank der ausgezeichnet überprüften Arbeitsvorschriften und prägnanten theoretischen Erläuterungen hat sich das Buch sowohl bei Lehrern wie bei Schülern und auch bei den in der Praxis stehenden Fachgenossen die größte Beliebtheit erworben. Nachdem die 22. Auflage durch eine größere Anzahl wichtiger Ergänzungen wesentlich verändert worden ist, weist die vorliegende 23. Auflage nur geringfügigere Änderungen der präparativen Vorschriften sowie einige Ergänzungen der theoretischen Ausführungen auf. Eine wünschenswerte Verbesserung stellt das ausführliche Sachregister dar. Von präparativen Vorschriften wurden besonders diejenigen zur Darstellung von Diazomethan und Cellobiose wesentlich verändert, im analytischen Teil wird darauf hingewiesen, daß nach PIRSCH auch andere niedriger schmelzende Lösungsmittel als Kampher zur Ausführung der RAST'schen Molekulargewichtsbestimmungsmethode verwendet werden können, was gerade dann einen besonderen Vorteil

darstellt, wenn sich die zu analysierenden Substanzen bei der Schmelztemperatur des Kampfers zersetzen oder mit Kampfer reagieren. Als Wunsch für die nächste Auflage sei die Aufnahme eines praktischen Beispiels für die so leicht ausführbare und instruktive DIELS'sche Diensynthese sowie der VIEBÖCK'schen Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Methoxyl- und Athoxylgruppe ausgesprochen; genanntes Verfahren hat sich dank seiner Einfachheit und Exaktheit sowohl als Makro- wie als Mikromethode vielfach bestens bewährt. Überhaupt scheint Referenten ein kurzer Hinweis auf die Bedeutung der organischen Mikro- und Halbmikromethoden angebracht, wenngleich es naturgemäß nicht möglich sein kann, ausführliche Arbeitsvorschriften zu bringen. F. FEIGL.

Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie.

In Vorbereitung befinden sich:

Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse
von **Dr. Carl Urbach**, *Prag;*

Mikromethoden zur p_H- und Leitfähigkeitsmessung
von **Professor Dr. Franz Fuhrmann**, *Vorstand des biochemischen Institutes der Technischen Hochschule in Graz;*

Stufenphotometrische Trübungsmessungen
von **Dr. Carl Urbach**, *Prag;*

Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung
von **Dr. Heinrich Schwarz**, *Wien.*

Emil Haim & Co.
Wien, I., Maria-Theresien-Straße 10

VARIA.

Hofrat Prof. Dr. Hans Molisch wurde zum Ehrendoktor der Hochschule für Bodenkultur ernannt.

Prof. Dr. H. Jansch wurde zum Rektor der Tierärztlichen Hochschule in Wien für die Studienjahre 1933/34 und 1934/35 gewählt.

Ing. Dr. Moritz Niessner, a. o. Assistent am Institut für Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien, hat sich daselbst für das Gebiet „Chemische Technologie der Metalle" habilitiert.

Dr. A. Okáč hat sich an der Masaryk-Universität in Brünn für analytische Chemie habilitiert.

Prof. Dr. Gustav Embden, Frankfurt a. M., Ordinarius der chemischen Physiologie, ist im Alter von 59 Jahren gestorben. Seine Forschertätigkeit betraf vornehmlich Fragen des inneren Stoffwechsels.

Zeiß-Nachrichten. Das im Juli erschienene 4. Heft der Zeiß-Nachrichten (Schriftleitung PROF. DR. F. HAUSSER, Jena, Zeißwerk) enthält folgende Originalabhandlungen:

W. BISCHOFF: Über einen elektrischen Antrieb hoher Gleichförmigkeit.

O. FEUSSNER: Ein neuer Funkenerzeuger für die Spektralanalyse.

G. G. REINERT: Beitrag zur Technik der Ultrarotphotographie.

KONRAD ROSS: Zur Photographie mit ultraviolettem und infrarotem Licht.

A. KÖHLER: Einige Neuerungen auf dem Gebiete der Mikrophotographie und ultraviolettem Licht (Bericht von L. MOHR).

F. HAUSER und L. MOHR: Über gleichzeitige Anwendung von auffallendem und durchfallendem Licht (Beiträge zur Wahl der Beleuchtung mikroskopischer und makroskopischer Objekte. I.).

Der Tätigkeitsbericht der DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., für das Geschäftsjahr 1932 ist soeben erschienen. Die achtseitigen (Format DIN A4), übersichtlich gegliederten Ausführungen berichten in knappster Form über die Arbeiten der DECHEMA, die trotz der sich 1932 bis etwa Oktober immer noch verschärfenden Wirtschaftskrise im vollen Umfange und mit Erfolg durchgeführt werden konnten. Im einzelnen behandelt der Tätigkeitsbericht die Mitteilungen wissenschaftlicher Fortschritte, die Ausschüsse zur Bearbeitung wichtiger Fragen auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens (Normung), die Bewilligung von Geldmitteln zur Lösung technischer und wissenschaftlicher Aufgaben, die ACHEMA, Ausstellung für chemisches Apparatewesen, deren nächste bekanntlich vom 18. bis 27. Mai 1934

in Köln stattfindet. Zum Schluß ist ein Verzeichnis der bisher erschienenen Normblätter der DECHEMA und weiter ein Verzeichnis der in Arbeit befindlichen Normblätter der DECHEMA veröffentlicht.

Tätigkeitsbericht für 1932 der DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, E. V. Der von Dr. H. BRETSCHNEIDER Mai/Juni 1932 herausgegebene Tätigkeitsbericht enthält Mitteilungen wissenschaftlicher Fortschritte, Berichte der Tätigkeit von Ausschüssen zur Beratung wichtiger Fragen auf dem Gebiete des chemischen Apparatewesens, Ankündigungen der ACHEMA VII, die im Mai 1934 in Köln zugleich mit der Hauptversammlung des Vereines Deutscher Chemiker abgehalten wird, ferner diverse andere Mitteilungen. Ausschuß: DECHEMA, Hauptgeschäftsstelle, Seelze bei Hannover.

Die Jahrgänge I—VI (1923—1928) der Zeitschrift „Mikrochemie" liegen vollständig vor (teilweise im Neudruck) und können zum Preise von je Rm. 21.— bezogen werden. Ausnahmsweise werden auch Einzelhefte abgegeben. Preise auf Anfrage.

SACHREGISTER:

über

MIKROCHEMIE I-VIII (1923-1930)
PREGL-FESTSCHRIFT (1929)
EMICH-FESTSCHRIFT (1930)
Beiheft: RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN (1930)

Preis: *RM* 4.—